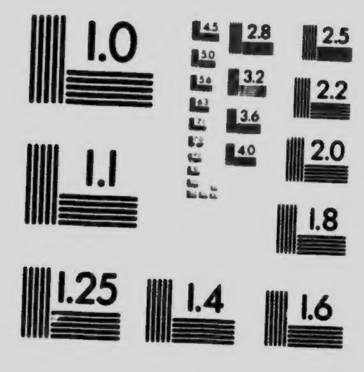
1	2	3

1
2
3

1	2	3
4	5	6

MICROCOPY RESOLUTION TEST CHART

(ANSI and ISO TEST CHART No. 2)





CANADA

MINISTÈRE DES MINES

HON. P. E. BLONDIN, MINISTRE; R. G. MCCONNELL, SOUS-MINISTRE

DIVISION DES MINES

EUGÈNE HAANEL, PH.D., DIRECTEUR

RECHERCHES SUR LE COBALT ET LES ALLIAGES DU COBALT FAITES À L'UNIVERSITÉ QUEENS, KINGSTON, ONTARIO, POUR LA DIVISION DES MINES DU MINISTÈRE DES MINES

PARTIE I.

PRÉPARATION DU COBALT MÉTALLIQUE PAR RÉDUCTION DE L'OXYDE

PAR

H. T. KALMUS, B.SC., PH.D.

EN COLLABORATION AVEC

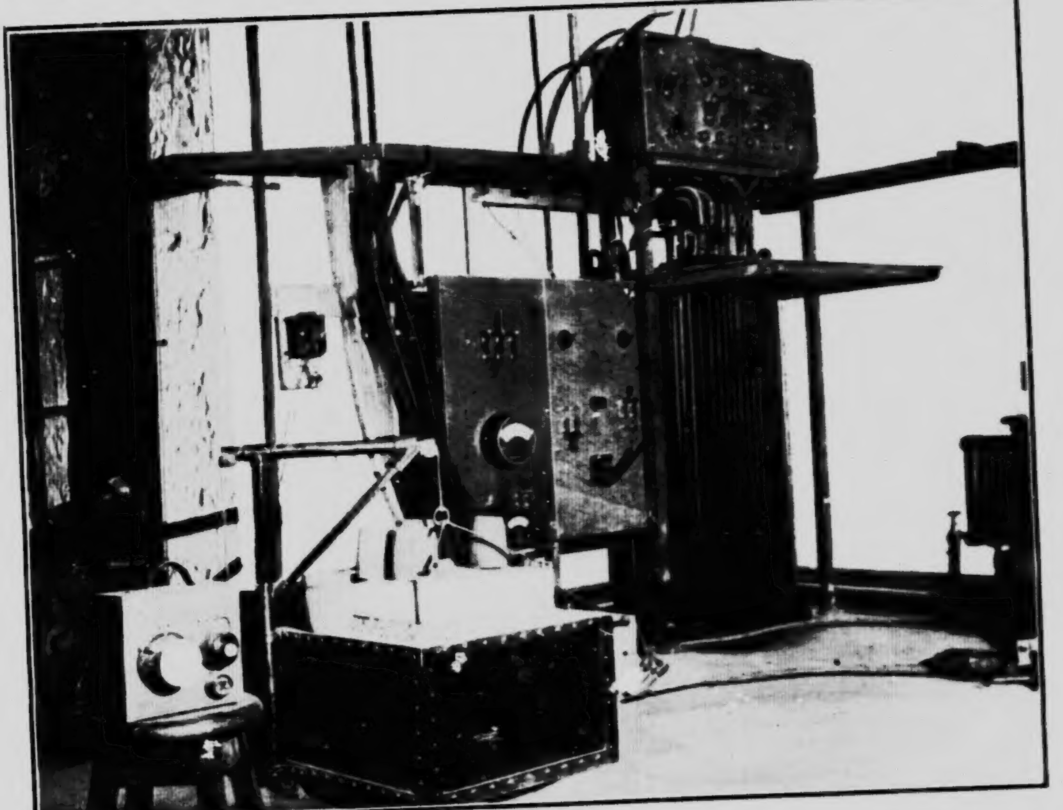
C. W. DAY, M.A., C. HARPER, B.A., W. L. SAVELL, B.SC., ET R. WILCOX





OTTAWA
IMPRIMERIE DU GOUVERNEMENT
1916

N° 260



Arrière du fourneau électrique employé pour la réduction du Co_3O_4 par le C: montrant les conducteurs, les barres conductrices, le tableau de distribution, et le transformateur.

CANADA

MINISTÈRE DES MINES

HON. P. E. BLONDIN, MINISTRE; R. G. MCCONNELL, SOUS-MINISTRE

DIVISION DES MINES

EUGÈNE HAANEL, PH.D., DIRECTEUR

RECHERCHES SUR LE COBALT ET LES ALLIAGES DU COBALT FAITES À L'UNIVERSITÉ QUEENS, KINGSTON, ONTARIO, POUR LA DIVISION DES MINES DU MINISTÈRE DES MINES

PARTIE I.

PRÉPARATION
DU
COBALT MÉTALLIQUE
PAR LA
RÉDUCTION DE L'OXYDE

PAR

H. T. KALMUS, B.Sc., PH.D.

EN COLLABORATION AVEC

C. W. DAVIS, M.A., C. HARPER, B.A., W. L. SAVELL, B.Sc., ET R. WILCOX



OTTAWA

IMPRIMERIE DU GOUVERNEMENT

1916

N° 260

Arrière du fourneau électrique employé pour la réduction du Co_3O_4 par le C, [illegible] barres conductrices, le tableau de distribution, et le transformateur.

LETTRE D'ENVOI

Dr Eugene Haanel,
Directeur du Service des Mines,
Département des Mines,
Ottawa, Ont.

Monsieur,

J'ai l'honneur de vous soumettre un rapport sur "La préparation du Cobalt métallique par la réduction de l'oxyde," formant la première partie des séries de recherches sur le cobalt et les alliages de cobalt, dans le but d'en augmenter l'importance économique, faites à l'Université Queens de Kingston, Ontario, pour la Division des Mines du Ministère des Mines, à Ottawa.

J'ai l'honneur d'être, Monsieur,
Votre serviteur obéissant,
H. T. Kalmus.

Kingston, 19 août, 1913.

AVIS

Ce rapport a été publié primitivement en anglais dans l'année 1913.

MINISTÈRE DES MINES

Hon. Louis Coderre, Ministre; A. P. Low, LL.D., Sous-Ministre.

Division des Mines

Eugene Haanel, Ph.D., Directeur.

TABLE DES MATIÈRES

ILLUSTRATIONS

Photographies.

Dessins.

RECHÉRCHES SUR LE COBALT ET LES ALLIAGES DU COBALT FAITES À L'UNIVERSITÉ QUEENS, KINGSTON, ONTARIO, POUR LA DIVISION DES MINES DU MINISTÈRE DES MINES

PARTIE I.

PRÉPARATION DU COBALT MÉTALLIQUE PAR LA RÉDUCTION DE L'OXYDE

PAR

H. T. Kalmus, B.Sc., Ph.D.

LA PRÉPARATION DU COBALT METAL LIQUE AU MOYEN DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE.

INTRODUCTION.

L'ensemble des recherches sur le cobalt et ses alliages, faites dans le but d'en augmenter l'usage pour le commerce, a été élaboré d'après les données générales suivantes:

I. Préparation du cobalt métallique au moyen de la réduction de l'oxyde.
II. Etude sur les propriétés physiques du cobalt métallique.
III. Galvanoplastie avec le cobalt et ses alliages.
IV. Alliages très durs du cobalt.
V. Alliages inaltérables du cobalt.
VI. Aciers au cobalt.

Ce travail est la partie I. de la série ci-dessus, et forme un rapport des recherches faites à l'École des Mines de l'Université Queens, Kingston, Ontario, pour la Division des Mines du Ministère des Mines.

Pour les besoins de ce travail il a été nécessaire de préparer des quantités considérables du métal dans un état de pureté aussi complète que possible. Le problème de la préparation d'un bon oxyde de cobalt a été complètement résolu, et le procédé est mis en pratique sur une grande échelle par plusieurs fondeurs de minerais du Canada. C'est pour cette raison qu'on a choisi l'oxyde comme matière brute de la préparation du métal.

Dans le cours du travail, il est devenu de plus en plus évident que quelques usages du cobalt, dont la démonstration a été donnée dans ces laboratoires et ailleurs, nécessiteraient probablement la préparation de fortes quantités du métal dans les hauts fourneaux du Canada. Il résulte de là une augmentation dans l'importance de l'étude des procédés métallurgiques de préparation du métal au moyen de l'oxyde. On a donné à cette étude une attention plus considérable qu'il n'aurait été nécessaire pour simplement préparer les quantités requises pour les expériences.

Il y a quatre méthodes pour réduire l'oxyde de cobalt du commerce en cobalt métallique dans un certain état de pureté:—

I. Réduction par le carbone.
II. Réduction par le gaz hydrogène.
III. Réduction par le gaz protoxyde de carbone.
IV. Réduction par l'aluminium.

Chacune de ces méthodes a été longuement étudiée, et les résultats sont consignés dans ce rapport. Ceux qui s'intéresseront plus tard à la préparation de fortes quantités de cobalt métallique trouveront dans ces pages un guide pour leur travail.

PREPARATION DE L'OXYDE DE COBALT POUR LES EXPERIENCES DE REDUCTION.

[1]Le Co_3O_4 employé pour ces expériences était de l'hydrate de cobalt précipité par une base alcaline dans une solution de chlorure de cobalt. Cet hydrate est d'une couleur vert-noirâtre au contact de l'air. Calciné à 750°C. il forme un oxyde noir ayant à peu près la formule Co_3O_4. C'est ce qui est démontré par les analyses suivantes, faites à de longs intervalles, et caractéristiques d'un grand nombre d'autres:

Analyse d'oxyde de cobalt purifié, juin, 1912.

Co	71·99 %
Fe	0·11 %
Ni	0·040%
S	0·020%
Ca	0·030%
SiO_2	0·19 %

Analyse d'oxyde de cobalt purifié, novembre, 1912.

Co	71·52 %
Fe	0·27 %
Ni	0·020%
SiO_2	0·18 %
S	indice

Analyse d'oxyde de cobalt purifié, avril, 1913.

Co	72·30 %
Fe	0·10 %
Ni	traces
Ca	0·15 %
S	0·052%
SiO_2	0·39 %

D'après la formule chimique les oxydes auraient une teneur en cobal comme suit:

Co_2O_3	Co = 71·1%
Co_3O_4	Co = 73·4%
Co_6O_7	Co = 76·0%
CoO	Co = 78·8%

Il est clair donc que, si on compte la partie de l'échantillon qui n'es pas de l'oxyde de cobalt, cet oxyde lui-même est surtout du Co_3O_4. n'est pas nécessaire pour nos calculs de supposer la présence de cet oxyc seulement, car ils sont basés sur l'analyse actuelle de chaque échantillor Cependant, dans les pages qui suivent, pour plus de simplicité, les réactior sont écrites avec la formule Co_3O_4 pour désigner l'oxyde de cobalt.

---

[1] Considérations sur les divers oxydes de cobalt avec la preuve que l'oxyde noir employé pour ces rédu-tions était principalement du $Co^3 O^4$, voir pages 33 et 38.

Purification de l'oxyde de cobalt.

L'oxyde de cobalt tel qu'il nous vient des fourneaux et qu'il est vendu sur le marché, donne à l'analyse le résultat approximatif suivant:

Baril n° 1		Barils n° 3 et n° 4	
Co	70·36%	Co	69·2 %
Ni	1·12%	Ni	1·4 %
Fe	0·82%	Fe	0·50%
S	0·45%	CaO	0·37%
As	0·10%	S	0·54%
SiO_2	0·20%	Insoluble	1·46%
CaO	0·50%	Ag	traces

Il y a une grande différence entre les résultats d'analyse de divers envois; les échantillons ci-dessus ont une forte teneur en fer, soufre et calcium, et seraient classés dans la qualité n° 2 par la plupart des fondeurs.

Le métal produit avec un oxyde dont la composition est semblable à celle de ces échantillons, est suffisamment pur pour la plupart des usages, surtout si on ajoute au mélange en fusion de la chaux pour entraîner le soufre. Cependant, pour plusieurs fins, on a besoin d'un métal contenant un percentage très minime d'impuretés telles que le nickel, le fer, le soufre, l'arsenic et la silice. Par le procédé suivant on peut éliminer autant qu'on le désire ces impuretés de l'oxyde de cobalt brut.

Silice.—Dissoudre l'oxyde brut dans l'acide chlorhydrique suivant la réaction:

$$Co_3O_4+8\ HCl=3\ CoCl_2+4\ H_2O+Cl_2.$$

Il est mieux de chauffer et d'agiter avec un jet de vapeur d'eau. S'il y a de la silice, elle n'est pas dissoute, et on peut l'enlever par filtration ou décantation. Il en est de même pour les silicates insolubles dans les conditions de l'opération. Les silicates solubles donneront un certain montant de silice dont on pourra se débarrasser dans la phase suivante du procédé où elle restera sur le filtre avec le fer et l'arsenic.

Fer et arsenic.—A la solution de $CoCl_2$ formée par la dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique comme expliqué ci-dessus, ajouter graduellement du carbonate de calcium ou marbre pur finement pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. L'addition de $CaCO_3$ donne un précipité caillebotté brun qui contient le fer et l'arsenic qu'il y avait dans la liqueur.

Nickel.—Pour la plupart des usages, il n'est pas nécessaire de séparer du cobalt la petite quantité de nickel qui s'y trouve mêlée, mais, si on le désire, on peut le faire de la manière suivante. La solution de chlorure de cobalt contenant un peu de chlorure de nickel est d'une couleur rouge foncée ou vineuse. Ajouter une solution de base alcaline à cette solution mixte de chlorures jusqu'à ce qu'elle soit décolorée. Les hydrates de nickel et de cobalt se précipitent l'un après l'autre, et vers la fin de la formation du précipité de cobalt, il n'y a pas de nickel précipité en quantité appréciable.

La solution alcaline donne un précipité noir d'hydrate de cobalt, et la fin de la réaction est indiquée par la décoloration de la liqueur. Si on a bien suivi les phases du procédé ci-dessus décrit, on peut calciner ce précipité noir à une température d'environ 750° C., et on obtient de l'oxyde noir de cobalt Co_3O_4.

Soufre.—On peut enlever tout le soufre qui se trouvait dans l'oxyde primitif et qui est resté dans le dernier précipité, ou qu'on a pu ajouter avec la solution alcaline, en faisant bouillir l'oxyde noir desséché avec du carbonate de sodium et de l'acide chlorhydrique dilué, comme suit: le

carbonate de sodium réagit sur le soufre, qui est passé à l'état de sulfat par la calcination, suivant la réaction:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3.$$

Le sulfate de soude soluble est enlevé par lavage à l'eau. On lave ensuit avec de l'acide chlorhydrique dilué qui décompose la carbonate de calciun et le transforme en chlorure de calcium soluble et en gaz carbonique CO_2 Puis on lave avec de l'eau pour enlever le chlorure de calcium. Cett méthode est appliquable seulement s'il s'agit de petites quantités de Ca et de S, comme dans le cas des oxydes en question.

Un envoi d'oxyde venant des fourneaux et donnant à l'analyse:

Co	70·36%
Ni	1·12%
Fe	0·82%
S	0·45%
As	0·10%
Ca	0·50%
SiO_2	0·20%

fut traité par la méthode ci-dessus, et les impuretés s'y trouvèrent ensuit dans les proportions suivantes:

Co	71·99%
Ni	0·041%
Fe	0·11%
S	0·020%
Ca	0·021%
As	aucune trace
SiO_2	aucune trace

Il y a d'autres méthodes de purification du Co_3O_4. Par exemple, l solution alcaline peut être débarrassée de So_4 par le $BaCl_2$, et le Ca, ain que l'excès de Ba, précipités par le carbonate de sodium, et l'on aura alo une solution sodique assez pure. Le SO_4 qui se trouve dans la solution d $CoCl_2$ peut être précipité par le $BaCl_2$, puis ensuite on fait la séparatio du cobalt et du nickel avec la solution sodique purifiée.

PRÉPARATION DU COBALT MÉTALLIQUE AU MOYEN DE L RÉDUCTION DE L'OXYDE PAR LE CARBONE.

Méthode d'expérimentation.—Ces expériences consistent toutes mêler intimement des quantités définies de carbone en poudre fine, et d diverses sortes, avec le Co_3O_4, et de chauffer le mélange à une températu constante pour un temps mesuré. Les charges employées varièrent en im portance depuis quelques grammes jusqu'à dix livres, et furent chauffé dans des creusets de plombagine brasqués ou non-brasqués, ou dans d creusets d'argile.

Fourneaux —La réduction fut faite dans un fourneau au pétrole Steel Harvey, d'une capacité de 60 lbs. de métal, avec creuset nº 20, et qu' pouvait maintenir à toute température jusqu'à 1550° C., ou dans un fo électrique, type Hoskins modifié. Le compartiment de chauffe de ce derni est un cube de 8 pouces d'arête, et on peut y maintenir n'importe que température jusqu'à 1650° C., sans variations de [illegible] de 10° à 20° Quelques petites charges furent analysés dans de[illegible]sets d'argile plac en dedans du tube d'un four électrique décrit plus loin, "Réduction Co₃O₄ par le gaz hydrogène," et qu'on peut voir dans la figure 3.

On peut voir les fourneaux et leurs accessoires dans les planches I, II, III, IV, et dans la figure 1.

Les réactions pour la réduction de l'oxyde de cobalt par le carbone sont:

(1) $Co_3O_4+4C=3Co+4CO$.

(2) $Co_3O_4+4CO=3Co+4CO_2$ ou combinant (1) et (2).

(3) $2Co_3O_4+4C=6Co+4CO_2$.

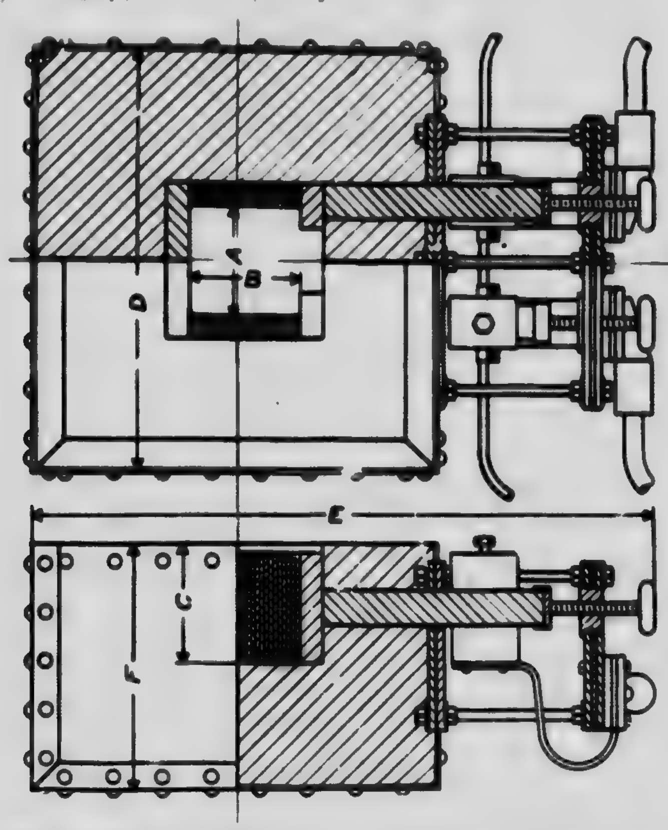


FIG. 1. Plans détaillés du fourneau électrique employé pour la réduction du Co_3O_4 par le carbone.

Si tout l'oxygène nécessaire à l'oxydation du carbone était fourni par l'oxyde de cobalt, et si tout le carbone était transformé en CO_2, sans formation de CO, alors la réaction serait conforme à l'équation (3). En pratique, aucune de ces conditions n'est strictement remplie, mais on peut s'en approcher beaucoup avec un fourneau approprié.

Voici les données pour une série d'expériences sur la réduction directe de l'oxyde de cobalt par le carbone.

L'Essai.—Dans chaque cas la charge fut préparée en mêlant intimement un montant pesé d'oxyde en poudre fine avec un montant pesé de carbone finement pulvérisé. La charge fut placée dans un creuset de carbone ou d'argile qui était introduit avec sa charge soit dans le fourneau Steele-Harvey, soit dans le fourneau électrique. Pendant la réduction le mélange était agité fréquemment avec une tige en fer.

Carbone. Le choix de l'espèce de carbone pour la réduction, poudre de charbon de bois, de coke, de houille, etc., dépendait quelque peu des impuretés qu'on ne voulait pas laisser dans le métal à la fin de l'opération, et surtout de la rapidité avec laquelle on désirait faire la réduction.

Trois séries d'expériences, Essais A—H, E I—E VIII, et H I—H III furent faites avec de la poudre de charbon anthracite, semblable à celui qu'on emploie pour la fabrication des électrodes en charbon, tandis que d'autres expériences furent faites avec de la poudre de charbon de bois ou du noir de fumée, viz: Essais H IV—H XIX. Dans chaque cas le carbone était réduit en poudre extrêmement fine.

Température. La température fut prise à de fréquents intervalles avec un pyromètre électrique au platine et platine-rhodium, avec un pyromètre optique Wanner, ou avec un pyrogalvanomètre Fery, et le fourneau fut arrangé de manière à maintenir la température sans variations de plus de 20° durant toute le durée de l'essai.

La charge fut mise dans le creuset alors que celui-ci était en dedans du fourneau, et que le creuset et le fourneau étaient tous deux à une température un peu plus élevée que la température choisie pour l'essai. [1] Nous avons appris par expérience à quelle température il convient de maintenir le fourneau avant d'y introduire la charge, et cela pour les différentes charges et les divers creusets, de manière à ce que, avec un fourneau approprié, la charge parvienne au degré de température désiré dans environ dix minutes. Il y a cependant une période de dix minutes, au commencement de chaque essai, durant laquelle la température moyenne de la charge n'est pas aussi haute que celle qui est donnée par le pyromètre optique Wanner placé à la surface de la charge. Nous avons constaté nous-mêmes que le centre de la charge était à la même température que la surface, sans différence de plus de 20° à 30° C., (après les dix premières minutes) en plaçant à son centre un pyrogalvanomètre, et en marquant simultanément les températures qu'il donnait et celles d'un autre pyrogalvanomètre ainsi que celles du pyromètre optique Wanner.

Dans les notes qui suivent sur les essais, nous n'avons pas marqué de correction pour le temps que la charge prend à s'échauffer durant les dix premières minutes. Ce temps est de beaucoup moins de dix minutes avec les plus petits creusets que nous avons employés, d'environ dix minutes pour les charges de quatre livres, et peut-être d'une durée de vingt minutes pour les charges de dix livres.

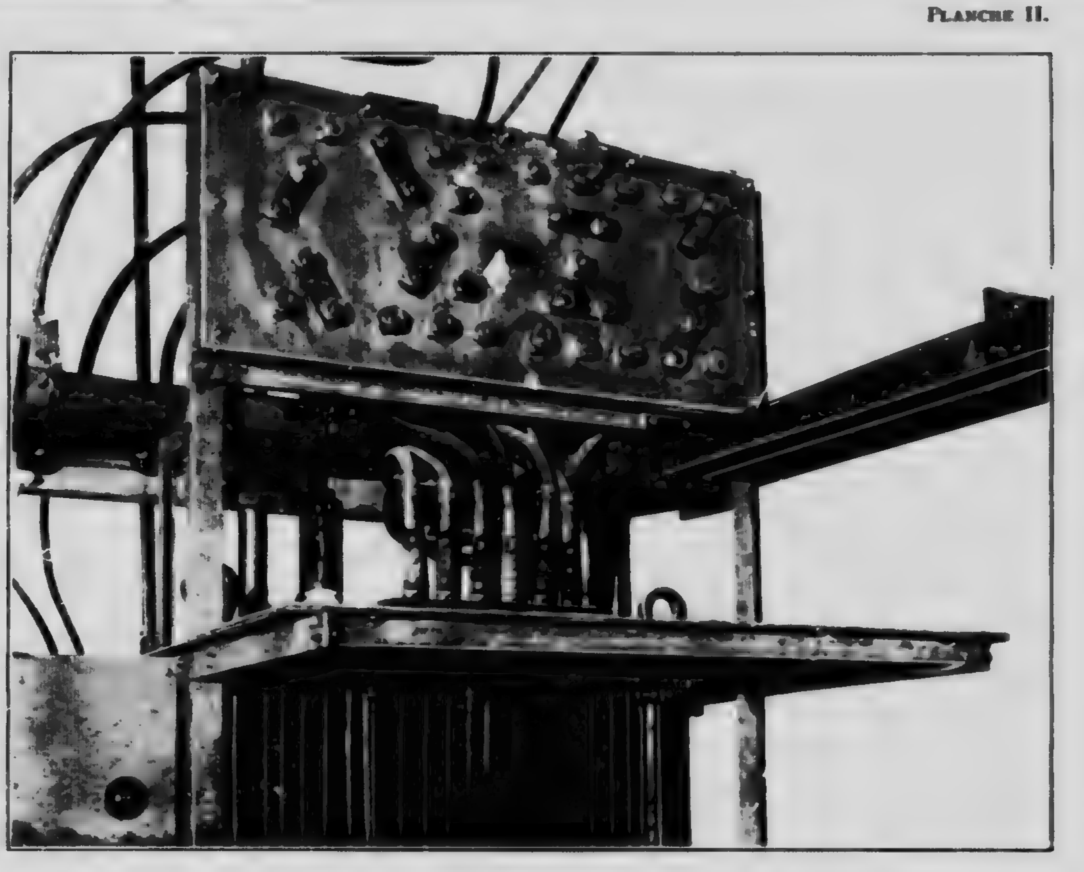
Réduction du Co_3O_4 par le carbone

L'oxide employé pour les essais A—H, était composé d'après l'analyse

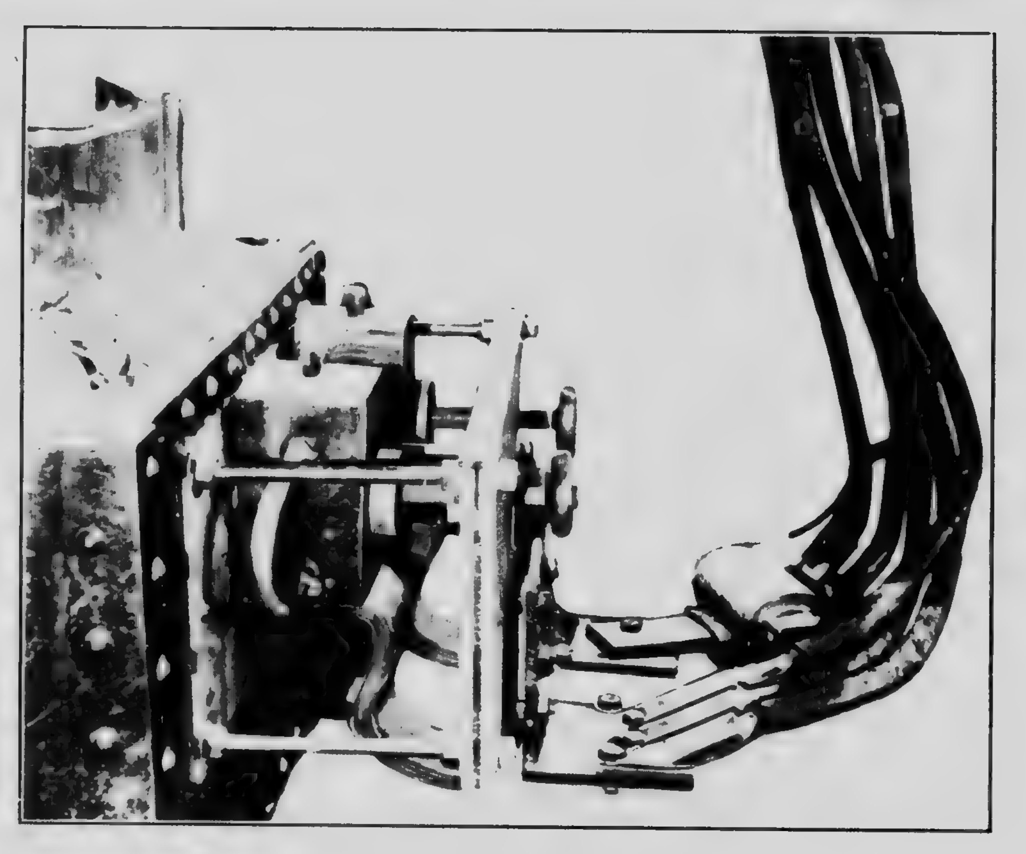
Co	71·36%
Ni	1·12%
Fe	0·82%
S	0·45%
As	0·10%
SiO_2	0·20%
Ca	0·50%

Dans les essais A—H, nous avons employé des creusets de carbone non-brasqués, nº 12, et, durant la réduction, la charge fut brassée toutes les dix minutes. Dans ces essais, nous n'avons pas essayé de montrer la marche de la réduction, mais, à la fin de l'essai, la charge était élevée aussi rapidement que possible à la température de fusion, puis la masse fondue

[1] Quelques-unes des plus petites furent mises au four avec le creuset qui les contenait.



Vue de près du tableau de distribution, et des extrémités des conducteurs du courant secondaire du transformateur.



Détails du devant du fourneau.

était versée dans un moule en fer, afin de la peser. Il doit y avoir une réduction considérable pendant le temps de la fusion de la charge à la fin de l'essai. Le but de ces essais était d'étudier les rendements sous à peu près les mêmes conditions qu'on rencontre nécessairement dans la pratique.

Réduction du Co_3O_4 par le charbon anthracite en poudre (A)

Ces essais sont des exemples d'un grand nombre donnant des résultats semblables.

FOURNEAU AU PÉTROLE HARVEY-STEELE.

Numéro de l'essai	Charge	Température	Temps de réduction	Rendement du Co en lbs. et % du montant théorique	Carbone présent dans le métal résultant	Remarques.
Essai A. 18 janv., 1913	Co_3O_4, 5 lbs. 8·3 oz., charbon en poudre	1200°C.	1 hr. 30 min.	3 lbs. 1·5 oz. = 87%	——	Montant considérable de scorie non-réduite. C'est à peu près le montant théorique de l'équation 3.
Essai C. 20 janv., 1913	Co_3O_4, 4 lbs. Poudre de charbon 6·9 oz.	1200°C.	30 min.	2 lbs. 12·5 oz. = 98%	0·18% C.	Masse exempte de scorie non-réduite. C'est 10% au-dessus du montant théorique.
Essai H. 19 nov., 1912	Co_3O_4, 10 lbs. Poudre de charbon 1 lb.	1200°C.	1 hr. 45 min.	6 lbs. 9 oz. = 92%	0·086% C.	3 oz. de chaux ajoutés peu de temps avant de verser. C'est seulement le montant théorique.

FOURNEAU ÉLECTRIQUE À CREUSET.

Numéro de l'essai	Charge	Température moyenne	Temps de réduction	Rendement du Co en lbs. et % du montant théorique	Carbone présent dans le métal résultant	Remarques
Essai G. 20 janv., 1913	Co_3O_4, 4 lbs. Poudre de charbon 6·6 oz.	900°C.	2 hr. 30 min.	2 lbs. 13 oz. = 99%	0·21% C.	Après 2½ hrs., la charge n'est pas complètement réduite, mais la réduction fut complétée en élevant la température au point de fusion.
Essai B 18 janv., 1913	Co_3O_4, 4 lbs. Poudre de charbon 6·54 oz.	1200°C.	1 hr. 0 min.	2 lbs. 13 oz. = 99%	0·29% C.	
Essai D. 20 janv., 1913	Co_3O_4, 4 lbs. Poudre de charbon 6·9 oz.	1200°C.	2 hr. 0 min.	2 lbs. 13·5 oz. = 100%	0·20% C.	
Essai E. 13 janv., 1913	Co_3O_4, 4 lbs. Poudre de charbon 6·9 oz.	1500°C.	1 hr. 0 min.	2 lbs. 11·75 oz. = 96%	0·22% C.	
Essai F. 20 janv., 1913	Co_3O_4, 4 lbs. Poudre de charbon 6·6 oz.	1500°C.	1 hr. 30 min.	2 lbs. 12·7 oz. = 98%	0·23% C.	

L'oxyde employé pour les essais du tableau suivant, E I—E VIII, donnèrent à l'analyse le résultat:

Co	69·2 %
Ni	1·4 %
Fe	0·50%
CaO	0·37%
S	0·54%
Insoluble	1·46%
Ag	trace

Dans ces essais, E I à E VIII, nous avons employé des creusets de carbone non-brasqués, à l'exception de ceux qui sont marqués spécialement comme étant brasqués. Nous n'avons pas essayé d'obtenir un rendement, mais de montrer la marche de la réduction. Le charbon anthracite était en poudre très fine comme dans les essais A—H.

Réduction du Co_3O_4 par le charbon anthracite (B)

Fourneau a l'huile Harvey-Steele.

Numéro de l'essai	Charge	Moyenne de température	Numéro de l'échantillon et temps de réduction en minutes jusqu'à enlèvement de l'échantillon	Analyse de l'échantillon	Remarques et réduction (100% étant le point de réduction complète)
Essai R I. 16 mai. 1913	Co_3O_4, 10 lbs. Poudre de charbon 17·5 oz.	601°C.	R2 = 1 hr. 22 min.	73·6%	T.ès peu réduit.
Essai R II. 19 mai. 1913	Co_3O_4, 10 lbs. Poudre de charbon 16·5 oz.	750°C.	R3b = 1 hr. 31 min.	74·1%	Très peu réduit.
Essai R III. 20 mai. 1913	Co_3O, 10 lbs. Poudre le charbon 16·5 oz.	888°C.	R4b = 1 hr. 30 min.	73·8%	Très peu réduit.
Essai R IV. 21 mai. 1913	Co_3O_4, 10 lbs. Poudre de charbon. 16·5 oz.	1057°C.	R5b = 1 hr. 35 min.	80·8%	Réduction 28%
Essai R VI. 22 mai. 1913	Co_3O_4, 10 lbs. Poudre de charbon. 16·5 oz.	1203°C.	R6a = 30 min. R6b = 49 min.	81·3% 93·0%	Réduction 30% Réduction 74%
Essai R VII. 23 mai. 1913	Co_3O_4, 10 lbs. Poudre de charbon. 16·5 oz.	1283°C.	R7a = 31 min. R7b = 47 min.	91·1% 93·9%	Réduction 70% Réduction 77%
Essai R VIII. 28 mai. 1913	Co_3O_4, 10 lbs. Poudre de charbon. 1 lb. 1·4 oz.	1502°C.	1 = 11 min. 2 = 16 min. 3 = 21 min. 4 = 26 min. 5 = 31 min. 6 = 36 min	76·7% 81·8% 91·0% 93·9% 93·9% 91·8%	Réduction 12% Réduction 32% Réduction 66% Réduction 77% Apparemment u[n] peu d'oxydatio[n]

Il faut remarquer que dans les essais ci-dessus avec le charbon anthracite en poudre les réductions ont été extrêmement faibles. C'est pourqu[oi] nous avons cru bon de vérifier ces essais par des expériences sur de petite[s] quantités dans des creusets en porcelaine, de manière que nous ne puission[s] avoir de doute sur la durée pendant laquelle la charge était maintenue à [la] température mentionnée.

Dans plusieurs de ces essais de vérification, nous avions placé un the[r]mo-élément (pyromètre électrique) près du centre, et un autre en deho[rs] de la charge. Dans le petit fourneau employé pour ces essais, le creus[et] et sa charge parvenaient à la température voulue en très peu de temp[s] et la différence de température marquée par les deux thermo-élémen[ts] en dedans et en dehors de la charge n'était pas plus de 20° C. Cet[te] condition fut à peu près maintenue pour tous les essais, et la durée marqu[ée] est le temps qui s'est écoulé depuis le point où la charge parvenait à [la] température désirée jusqu'à l'enlèvement de l'échantillon.

Les résultats des essais antérieurs furent confirmés par ces expérien[ces] sur de petites quantités, et nous n'avons pu obtenir une réduction sat[is]faisante à des températures inférieures à 1200° C.

Réduction du Co_3O_4 par le charbon de bois en poudre

Nous avons fait aussi des expériences sur la réduction du Co_3O_4 [par] le charbon de bois finement pulvérisé. Un grand nombre ont donné

[1] Ces analyses furent faites pour le cobalt, le nickel et le fer combinés, dont environ 97% était du co[balt] comme on peut le voir par l'analyse de l'oxyde primitif.

[2] Nous avons aussi fait l'analyse pour le carbone, et le percentage de cobalt donné dans cette col[onne] comprend le carbone qui est resté combiné au cobalt.

résultats assez concordants, et la réduction a été plus complète à toute température que dans les essais correspondants avec la poudre de charbon anthracite.

Sans entrer dans les détails sur ces quelques 25 essais, nous pouvons dire que nous avons obtenu une réduction complète avec un excès de poudre de charbon de bois de 20-30%, à 900° C., ou au-dessus, et qu'avec les charges que nous avons choisies et le fourneau que nous avons employé, nous avons pu obtenir une réduction complète en moins d'une heure. A 1000-1100° C., la réduction par le charbon de bois en poudre était de beaucoup plus rapide qu'à 900° C., et se terminait même en moins de 10 minutes.

Réduction du Co_3O_4 par le noir de fumée.

Nous avons fait des expériences de réduction du Co_3O_4 par le noir de fumée, et elles ont donné des résultats identiques à ceux de la réduction par le charbon de bois en poudre.

Briquettes.—Nous avons fait des expériences de réduction du Co_3O_4 par le charbon de bois en poudre en donnant à la charge la forme d'une briquette. Une petite quantité de mélasse servit à lier la poudre.[1] Ces expériences furent faites dans le même fourneau et dans les mêmes conditions de température que pour la réduction par le charbon de bois en poudre. Sept de ces essais démontrèrent que la rapidité de réduction ne différait pas beaucoup de celle des essais correspondants avec la poudre, et que le meilleur résultat fut toujours donné par les briquettes. A charges égales, les briquettes donneraient probablement une réduction satisfaisante à des températures inférieures à 800-850° C., tandis qu'il faudrait aller jusqu'à 900° C. pour obtenir le même résultat avec la poudre. Les briquettes donnent un métal réduit, ayant la forme de concrétions, qui n'a pas besoin d'être refondu avant d'être livré au commerce. C'est un avantage important que cette méthode nous offre.

Le métal.—Le métal produit par la réduction de l'oxyde de cobalt par le carbone est suffisamment pur pour tous les usages; il n'a besoin de contenir plus que quelques dixièmes de 1% de carbone. Les analyses caractéristiques suivantes sont prises au hasard parmi un grand nombre pour montrer la qualité du métal:—

Analyses de cobalt métallique produit par la réduction de l'oxyde de cobalt commercial par le carbone.

Juillet, 1912.	
Co	97·05%
Ni	1·50%
Fe	1·00%
S	0·22%
C	0·20%
Ca	0·25%
SiO_2	0·12%
15 août, 1912.	
Co	98·50%
Ni	0·65%
Fe	0·58%
C	0·22%
S	0·47%
Ca	0 60%
SiO_2	0·13%

[1] La mélasse équivaut à une addition d'environ 1% de carbone.

10 octobre, 1912.

Co	98·84%
Ni	0·61%
Fe	0·56%
C	0·24%
Mn	0·06%
Ca	0·24%
S	0·21%
SiO_2	0·14%

11 octobre, 1912.

Co	98·62%
Ni	0·50%
Fe	0·15%
C	0·13%
Ca	0·27%
S	0·22%
SiO_2	0·11%

11 juin, 1913.

Co	98·30%
Fe	1·39%
Ni	trace
S	0·46%
As	0·11%
SiO_2	0·12%
Ca	0·58%

Il est évident d'après ces analyses que les oxydes employés pour la réduction par le carbone était celui qui vient directement des fourneaux et qui n'avait pas été traité par la méthode de purification indiquée aux pages 3 et 4. Il est aussi évident qu'en purifiant l'oxyde, suivant cette méthode, avant de le réduire, les impuretés comme le fer, le nicke le soufre, et la silice passeraient à l'état de simples traces. C'est ce que nous avons fait souvent, quand nous avions besoin d'un métal pur pour les expériences.

Cependant il est important de remarquer qu'on peut obtenir un méta ayant une faible teneur en carbone par la réduction directe de l'oxyde par le carbone.

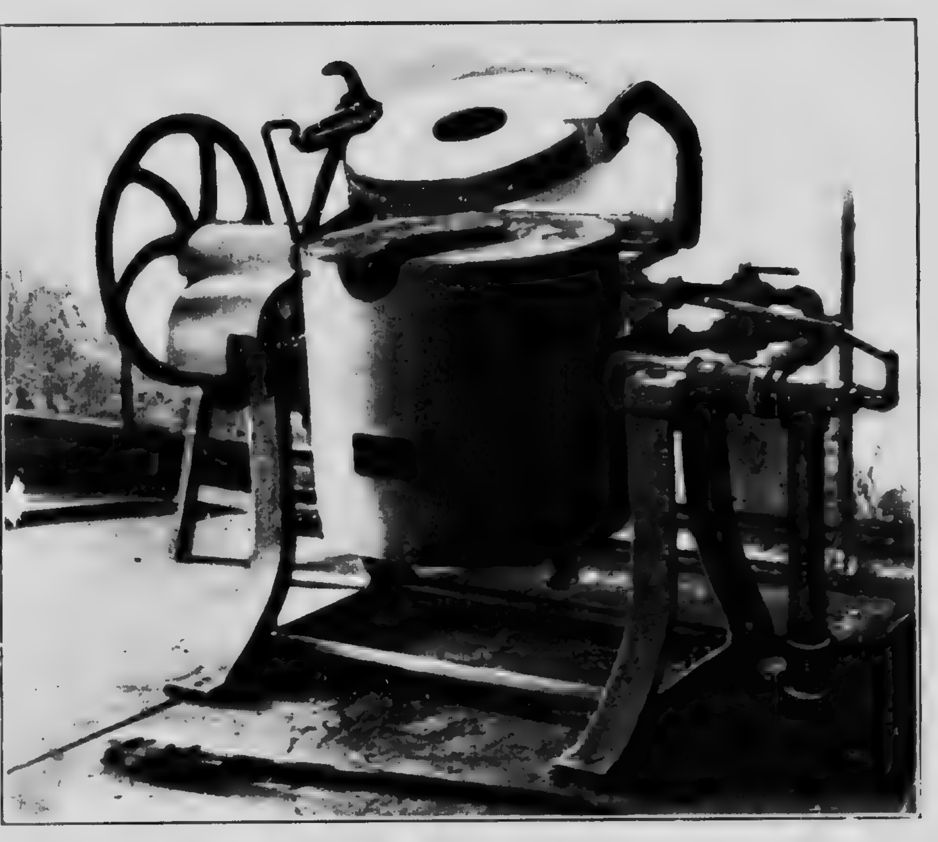
Conclusions

I. La réduction du Co_3O_4 par le charbon anthracite en poudre n'es pas assez rapide pour être d'un intérêt pratique pour l'industrie, soit ave les fourneaux à l'huile, soit avec les fourneaux électriques, à moins de s rendre à des températures avoisinant 1200° C.

II. Avec les deux sortes de fourneaux soit à l'huile, soit à l'électricit on obtient un rendement à peu près complet de métal au moyen de l réduction du Co_3O_4 par la poudre de charbon anthracite aux environs d 1200° C., en moins d'une heure, avec en plus un court temps de fusion e de décantation.

III. Dans les fourneaux à l'huile, en employant des creusets d plombagine non-brasqués, on peut obtenir un rendement complet avec l poudre de charbon anthracite, si on ajoute un excès de ce dernier d'enviro 10%.

IV. Dans le modèle de fourneau électrique que nous avons employ on peut obtenir une réduction complète avec seulement la quantité thé



Fourneau au pétrole Harvey-Steele employé pour la réduction du Co_3O_4 par le carbone.

rique de charbon anthracite en poudre. Dans ce fourneau, il y a une réduction considérable due à l'atmosphère de protoxyde de carbone dégagée par les plaques de résistance au courant électrique qui donnent la chaleur et sont faites en carbone.

V. Dans les deux modèles de fourneaux, on obtient une réduction d'oxyde Co_3O_4 plus considérable avec la poudre de charbon de bois qu'avec la poudre de charbon anthracite, à des températures correspondantes.

VI. Dans les deux modèles de fourneaux, on peut obtenir une réduction complète par la poudre de charbon de bois, à 900° C. ou au-dessus. Pour cette réduction, il faut ajouter un excès considérable de charbon, et dans nos expériences, cet excès fut de 20-30%.

VII. La poudre de noir de fumée donne des résultats semblables à ceux que donne le charbon de bois en poudre.

VIII. En mettant les charges en briquettes à l'aide d'une substance organique agglutinante, on augmente le percentage de réduction à toute température. Avec les briquettes, la réduction du Co_3O_4 peut être faite à une température minima de 800°C. tandis qu'il faut aller jusqu'a 900°C. pour la même charge, quand elle est en poudre.

IX. Les briquettes donnent un métal qui est supérieur pour plusieurs usages en ce qu'il n'a pas besoin d'autre fusion avant qu'il soit livré au commerce.

X. Avec une quantité suffisante de carbone pour obtenir un rendement complet de métal, celui-ci peut contenir seulement environ 0·20% de carbone.

XI. Dans ce laboratoire, avec des fourneaux électriques qui n'étaient pas destinés spécialement pour ce genre de travail, nous avons réduit jusqu'à 56 lbs. de métal par journée de 8 heures, le fourneau dépensant 12 kilowats. Sur une base industrielle, la dépense de courant nécessaire à la réduction serait donc peu élevée.

PRÉPARATION DU COBALT MÉTALLIQUE AU MOYEN DE LA RÉDUCTION DE L'OXYDE PAR LE GAZ HYDROGÈNE.

Méthode et appareil

Ces expériences consistent à placer un creuset en alumine électrolytique fait en forme de canot (désigné sous le nom de *canot* plus loin) contenant un poids déterminé d'oxyde de cobalt desséché, dans le tube horizontal d'un fourneau électrique, à y maintenir une température constante pour un espace de temps défini, durant lequel on fait passer dans le fourneau un courant de gaz hydrogène. Un schéma des appareils est donné dans la figure 2, et des photographies dans les planches V et VI.

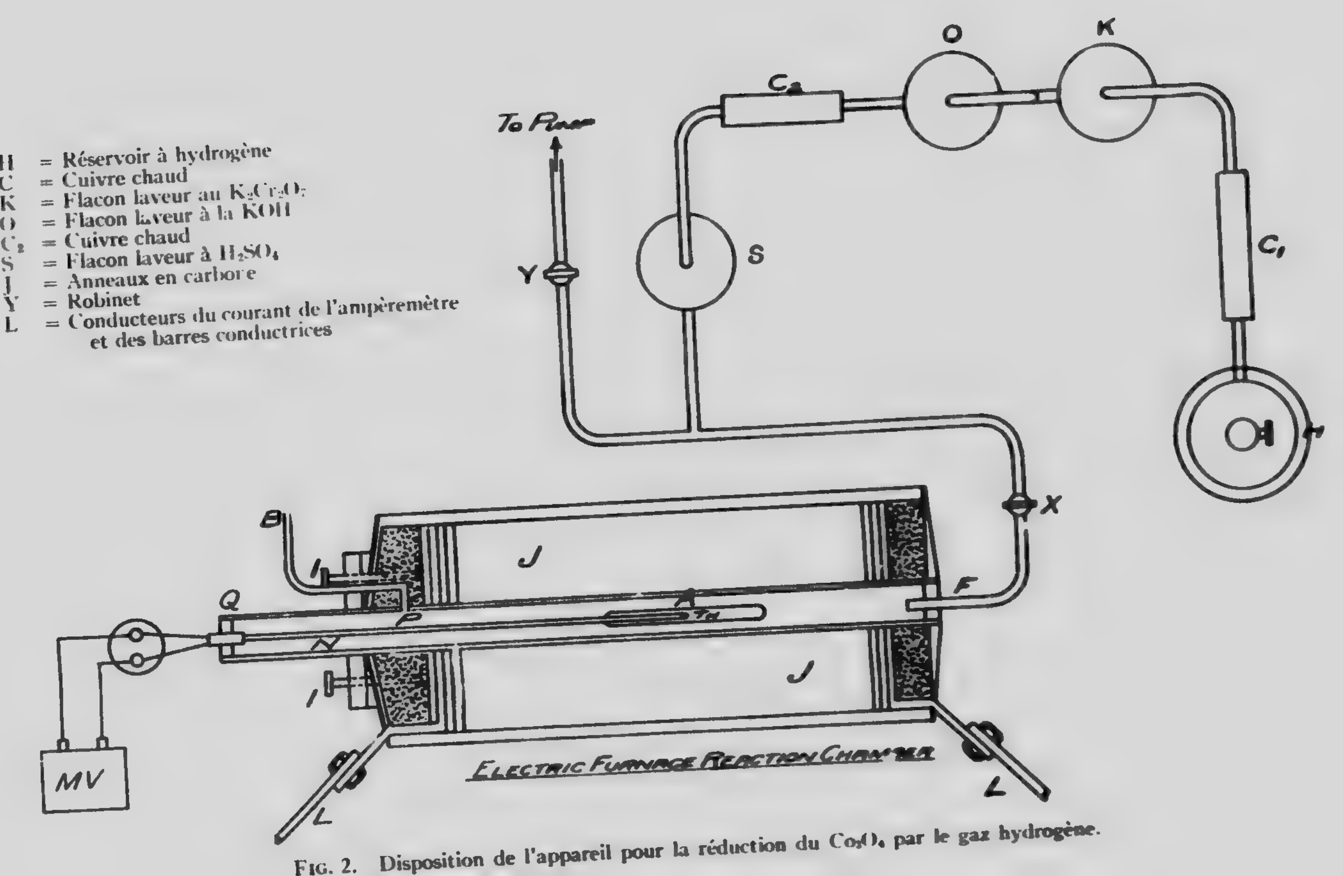
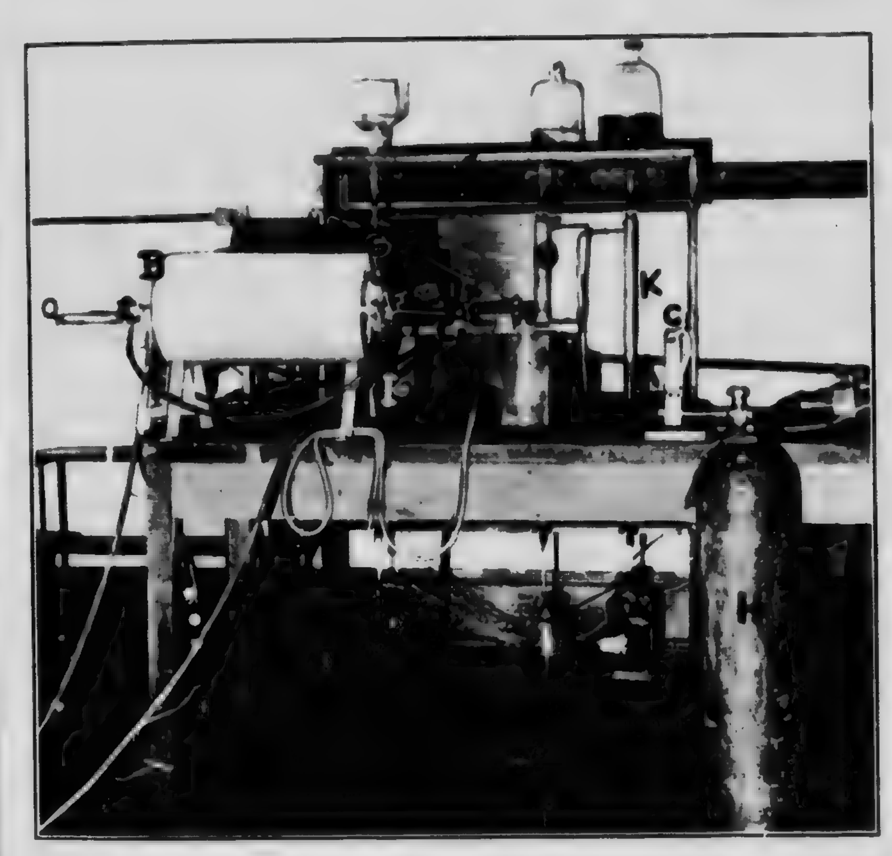
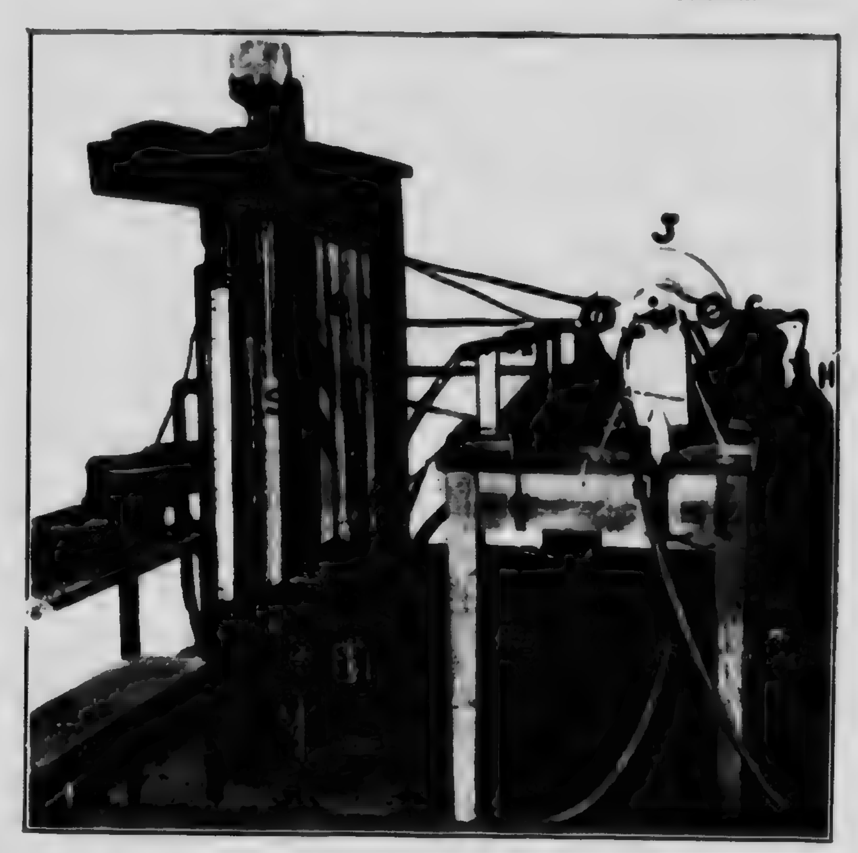


FIG. 2. Disposition de l'appareil pour la réduction du Co_3O_4 par le gaz hydrogène.



Appareil pour la réduction du Co_3O_4 par H_2.



Appareil pour la réduction du Co_3O_4 par H_2.

L'hydrogène vient du réservoir H, et est purifié en passant sur du cuivre chauffé au rouge en C., puis successivement à travers les flacons laveurs au bichromate de potasse K, à l'hydrate de potasse O, une seconde fois sur du cuivre chauffé, à C_2, et finalement dans un flacon contenant de l'acide sulfurique.

Après avoir été ainsi purifié, il pénètre dans le fourneau par le point F, passe sur le canot en alumine électrolytique situé à A, et l'excès d'hydrogène est ensuite brûlé à l'autre bout du fourneau, en B. Durant l'essai, la sortie du gaz se fait par le tube PB, l'extrémité Q étant obturée. La chaleur du fourneau lui-même est donnée par une série de plaques annulaires de carbone juxtaposées sur une même axe et qu'on peut resserrer à volonté au moyen des vis I. Le fourneau est alimenté d'un courant de 25 volts par un transformateur, et on peut y maintenir toute température jusqu'à 1550° C.

Les détails du fourneau sont montrés dans le dessin de la fig. 3.

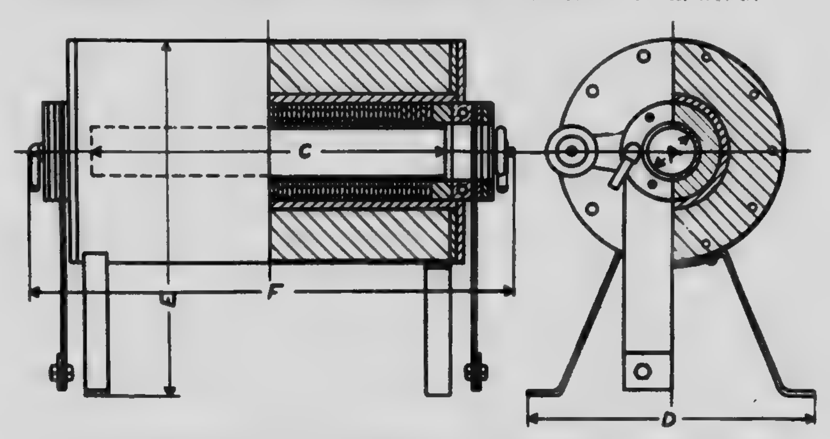


FIG. 3. Détails du fourneau électrique pour la réduction du Co_3O_4 par l'H.

Les températures furent prises au moyen d'un thermo-élément *Th* au platine et platine-rhodium, et aussi à de fréquents intervalles avec un millivoltamètre *Mv*. Ainsi, la température fut maintenue à peu près constante avec l'aide du système régulateur des vis I.

Les thermo-éléments servant à prendre les températures furent vérifiés fréquemment, de la manière ordinaire, en les comparant avec des points de fusion connus.

Le courant dépensé par le fourneau fut de 2 à 12 kilowatts, suivant le degré de température qu'on voulait y maintenir.

Manière de conduire un essai

Après avoir chauffé le fourneau à la température désirée, en faisant passer un courant approprié à travers les anneaux de carbone, on prépare les essais comme suit:

(a) On ferme le robinet X, pour isoler le fourneau du système purificateur, et après avoir ouvert le robinet Y, on fait sortir l'air de l'appareil à hydrogène par l'action d'une pompe.

(b) On allume les becs de gaz pour chauffer la limaille de cuivre contenue dans les tubes C_1 et C_2, au travers desquels l'hydrogène doit passer.

(c) On fait couler les solutions de bichromate de potasse, d'hydrate de potasse et d'acide sulfurique dans les flacons laveurs K, O, et S, qui sont partiellement remplis de petites boules de verre.

(d) On ferme le robinet Y et on ouvre un peu le robinet de sortie du réservoir à hydrogène pour amener un courant de ce gaz dans le système purificateur, jusqu'à ce que la pression en dedans du système soit un peu plus forte que la pression atmosphérique.

(e) On ouvre alors le robinet X pour laisser entrer l'hydrogène dans le fourneau chauffé.

(f) Le courant d'hydrogène est réglé par l'ouverture du robinet de sortie du réservoir, et on le laisse passer jusqu'à ce que l'hydrogène brûle bien à l'extrémité du tube de sortie B à l'autre bout du fourneau. Durant l'essai l'extrémité Q est fermée, et le gaz s'échappe par le tube PB.

(g) Quand le courant de gaz va bien, suivant le paragraphe (f), et qu'on est assuré d'un excès d'hydrogène dans le fourneau, on dessèche et on pèse le canot, puis on le place avec la charge d'oxyde de cobalt dans le fourneau chauffé, au point A, et on inscrit l'heure de cette mise au four.

(h) L'essai proprement dit est maintenant commencé, et il faut alors faire les observations de temps, de température et d'intensité du courant et ajuster le fourneau pour que la température soit constante.

(i) Après un temps déterminé le canot et son contenu sont retirés du centre du fourneau et placés dans la partie proéminente et froide du tube intérieur du fourneau N, où on le laisse refroidir, tout en laissant passer le courant d'hydrogène par cet endroit.

(j) Quand le canot est refroidi, on le met dans un dessicateur, puis on le pèse.

REDUCTION DE L'OXYDE DE COBALT PAR L'HYDROGENE—REFROIDISSEMENT DANS UNE ATMOSPHERE D'HYDROGENE.

L'oxyde de cobalt employé pour les essais suivants I à IX fut analysé et donna comme résultat:

Co_3O_4 employé pour les essais I à IX.

Co	72·3%
Ni	trace
Fe	0·10%
Ca	0·15%
S	0·052%
SiO_2	0·39%

Il faut remarquer que cet oxyde contenait 72·4% des métaux cobalt, nickel et fer, sous forme d'oxydes qu'on pourrait regarder sans erreur appréciable comme n'étant que de l'oxyde de cobalt. Ces échantillons contenaient par conséquent, 0·75% de sulfate de calcium irréductible, d'oxyde de calcium et de silice, puis 99·2% d'oxyde de cobalt donnant à l'analyse le rapport $\frac{72 \cdot 4}{99 \cdot 2}$ c'est-à-dire 72·9% de cobalt. Donc cet oxyde a une composition très rapprochée du Co_3O_4. Sa teneur en oxygène qu'on peut réduire par l'hydrogène est égale à 27·1% de 99·2% = 27·0%. Ce chiffre est aussi exact qu'il est possible d'obtenir en pratique, et sert de base pour les calculs suivants. C'est-à-dire que dans la colonne intitulée "Pourcentage de la perte en poids," 27·0% représente la réduction complète, et que la dernière colonne intitulée "Réduction quand 100% est réduction complète," donne les réductions en fonction de 27·0% de la réduction actuelle prise comme total ou unité.

Voici les données et les réductions calculées de cette manière:—

Réduction de l'oxyde de cobalt par l'hydrogène à 585°C.

Essai I—15 juillet, 1913.

Moyenne de la température durant l'essai .... 585°C.
Moyenne pour une seule observation de la variation de température autour de la moyenne de température .... 1·3°C.

Canot I.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·5888 grammes			
5 min.	8·0944 grammes	0·4944 grammes	24·6%	91·0%

Canot vide = 6·5853 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·5888 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0035 grammes.

Après cette pesée, il arriva un accident au canot qui nous obligea à le recharger avec de l'oxyde de cobalt desséché, et le résultat fut:

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·7632 grammes			
5 min.	8·2088 grammes	0·5544 grammes	25·5%	94·2%
15 min.	8·2158 grammes	0·5516 grammes	25·4%	94·0%

Canot vide = 6·5844 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·7632 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·1788 grammes.

Canot II.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	7·4025 grammes			
5 min.	6·8432 grammes	0·5593 grammes	25·8%	95·6%
15 min.	6·8932 grammes	0·5093 grammes	23·4%	86·7%

Canot vide = 5·2330 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 7·4025 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·1695 grammes.

On remarqua que vers la fin de l'essai il y eut un peu d'oxydation dans un endroit du canot.

Essai II—16 juillet, 1913.

Température moyenne durant essai .... 584°C.
Variation moyenne pour une seule observation autour de la moyenne .... 1·0°C.

Canot I.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·1251 grammes			
15 min.	7·6024 grammes	0·5227 grammes	26·0%	96·2%
30 min.	7·5988 grammes	0·5263 grammes	26 6%	98·3%
60 min.	7·5966 grammes	0·5255 grammes	26·2%	97·0%

Canot vide = 6·1156 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·1251 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0095 grammes.

Canot II.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	7·2476 grammes			
15 min.	6·7210 grammes	0·5266 grammes	26·1%	96·8%
30 min.	6·7200 grammes	0·5276 grammes	26·2%	97·0%
60 min.	6·7210 grammes	0·5266 grammes	26·1%	96·8%

Canot vide = 5·2307 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 7·2476 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0169 grammes.
Tous les échantillons étaient d'un gris d'acier après réduction.

Réduction de l'oxyde de cobalt par l'hydrogène à 600°C.

Essai III—16 avril, 1913.
Température moyenne pendant l'essai.................... 609°C.
Déviation moyenne pour une observation autour de la moyenne de température.................... 4·2°C.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·5976 grammes			
7 min.	8·2630 grammes	0·3346 grammes	16·8%	62·2%
15 min.	8·1556 grammes	0·4420 grammes	22·1%	81·8%
30 min.	8·1504 grammes	0·4472 grammes	22·4%	83·0%
60 min.	8·0950 grammes	0·5026 grammes	25·2%	93·0%

Canot vide = 6·6005 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·5976 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 1·9971 grammes.

Essai IV—17 avril, 1913.
Température moyenne durant l'essai.................... 597°C.
Déviation moyenne pour une seule observation autour de la moyenne de température.................... 2·[illegible]°C.

Canot I.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·1296 grammes			
7 min.	7·6200 grammes	0·5096 grammes	25·3%	94·0%
15 min.	7·6190 grammes	0·5106 grammes	25·4%	94·2%
30 min.	7·6290 grammes	réoxydation pendant la sortie du fourneau		

Canot vide = 6·1174 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·1296 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0122 grammes.

Canot II.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	7·2714 grammes			
7 min.	6·7586 grammes	0·5128 grammes	25·4%	94·2%
15 min.	6·7652 grammes	0·5092 grammes	25·2%	94·1%
70 min.	6·7666 grammes	réoxydation pendant la sortie du fourneau		

Canot vide = 5·2503 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 7·2714 grammes.
Poids initial Co_3O_4 = 2·0211 grammes.

Essai V—21 avril, 1913.
Température moyenne pendant l'essai........................ 598°C.
Deviation moyenne pour une seule observation autour de la moyenne de température.................................. 1·7°C.

Canot IV.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	7·2452 grammes			
15 min.	6·7358 grammes	0·5094 grammes	25·5%	94·3%
60 min.	6·7358 grammes	0·5094 grammes	25·5%	94·3%

Canot vide = 5·2452 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 7·2452 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.
Un peu de réoxydation à un bout du canot quand on l'ôta du fourneau.

22 avril, 1913. CANOT I.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·1182 grammes			
60 min.	7·6026 grammes	0·5156 grammes	25·8%	95·7%
120 min.	7·6032 grammes	0·5150 grammes	25·7%	95·3%

Canot vide = 6·1182 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·1182 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Cet oxyde ayant 25·7% de perte en poids fut analysé pour le cobalt et donna:—

Analyse I .... CO = 97·25%
Analyse II .... Co = 97·30%

Le métal résultant de cet essai contenait 0·75% de $CaSO_4$, de CaO et de SiO_2, et 1·4% d'oxygène probablement sous la forme de Co_3O_4[1], ainsi que 0·10% de nickel et de fer. Il contenait donc 100—2·3 = 97·7% de cobalt. Ce résultat s'accorde avec celui de l'analyse, si l'on tient compte du montant d'erreur accumulée dans l'analyse.

Réduction de l'oxyde de cobalt par l'hydrogène à 725° C.

Essai VI—17 juillet, 1913.

Température moyenne durant l'essai .... 727°C.
Déviation moyenne pour une seule observation autour de la température moyenne .... 1·5°C.

CANOT I.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·1296 grammes			
5 min.	7·5952 grammes	0·5344 grammes	26·5%	98·1%
10 min.	7·5952 grammes	0·5344 grammes	26·5%	98·1%
30 min.	7·5938 grammes	0·5358 grammes	26·6%	98·5%
60 min.	7·5926 grammes	0·5370 grammes	26·6%	98·5%

Canot vide = 6·1114 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·1296 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0182.

CANOT II.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	7·2964 grammes			
5 min.	6·7470 grammes	0·5494 grammes	26·6%	98·5%
10 min.	6·7482 grammes	0·5482 grammes	26·5%	98·1%
30 min.	6·7470 grammes	0·5494 grammes	26·6%	98·5%

Canot vide = 5·2286 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 7·2964 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0678 grammes.

[1] Co_3O_4 est l'oxyde stable à 598°C, voir pages (33-35).

Réduction de l'oxyde de cobalt par l'hydrogène à 825° C.

Essai VII—18 juillet, 1913.
Température moyenne durant l'essai............................ 824°C.
Déviation moyenne pour une seule observation autour de la température moyenne.. 4·3°C.

CANOT I.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·1098 grammes			
2½ min.	7·5766 grammes	0·5332 grammes	26·6%	98·5%
5 min.	7·5766 grammes	0·5332 grammes	26·6%	98·5%
15 min.	7·5760 grammes	0·5338 grammes	26·7%	98·8%
30 min.	7·5744 grammes	0·5354 grammes	26·75%	99·0%
60 min.	7·5744 grammes	0·5354 grammes	26·75%	99·0%
150 min.	7·5726 grammes	0·5372 grammes	26·80%	99·2%

Canot vide = 6·1082 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·1098 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0016 grammes.

CANOT II.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	7·2804 grammes			
2½ min.	6·7341 grammes	0·5463 grammes	26·61%	98·5%
5 min.	6·7320 grammes	0·5484 grammes	26·71%	98·8%
15 min.	6·7310 grammes	0·5494 grammes	26·75%	99·0%
30 min.	6·7312 grammes	0·5492 grammes	26·75%	99·0%
60 min.	6·7300 grammes	0·5504 grammes	26·80%	99·2%

Canot vide = 5·2242 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 7·2804 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0562 grammes.

Le produit de cet essai semblait être d'une teinte grise un peu plus pâle que celui des essais faits à des températures plus basses.

Réduction de l'oxyde de cobalt par l'hydrogène à 965° C.

Essai VIII—18 juillet, 1913.
Température moyenne durant l'essai............................ 965°C.
Déviation moyenne pour une seule observation autour de la température moyenne.. 1·0°C.

Canot I.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	7·2642 grammes			
1 min.	6·7406 grammes	0·5236 grammes	25·6%	94·8%
5 min.	6·7144 grammes	0·5498 grammes	26·9%	99·4%
30 min.	6·7130 grammes	0·5512 grammes	27·1%	100%
60 min.	6·7132 grammes	0·5510 grammes	27·1%	100%

Canot vide = 5·2230 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 7·2642 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0412 grammes.

Canot II.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·6074 grammes			
1 min.	8·0627 grammes	0·5447 grammes	26·8%	99·1%
5 min.	8·0616 grammes	0·5458 grammes	26·9%	99·4%
30 min.	8·0610 grammes	0·5464 grammes	26·9%	99·4%
60 min.	8·0588 grammes	0·5486 grammes	27·0%	99·7%

Canot vide = 6·5748 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·6074 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0326 grammes.

Réduction de l'oxyde de cobalt par l'oxygène à 1070° C.

Essai IX—19 juillet, 1913.
Température moyenne durant l'essai . . . . 1073° C.
Déviation moyenne pour une seule observation autour de la température moyenne . . . . 2·1°C.

Canot I.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	7·3213 grammes			
2 min.	6·7689 grammes	0·5524 grammes	26·28%	96·8%
5 min.	6·7558 grammes	0·5655 grammes	26·90%	99·4%
30 min.	6·7538 grammes	0·5675 grammes	27·00%	99·7%
60 min.	6·7533 grammes	0·5680 grammes	27·05%	99·9%

Canot vide = 5·2202 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 7·3213 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·1011 grammes.

Canot II.

Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte en poids	% de la perte en poids	Réduction quand 100% est réduction complète
0 min.	8·5955 grammes			
1 min.	8·1031 grammes	0·4924 grammes	24·38%	90·0%
5 min.	8·0516 grammes	0·5439 grammes	26·90%	99·4%
30 min.	8·0488 grammes	0·5467 grammes	27·00%	99·8%
60 min.	8·0472 grammes	0·5483 grammes	27·10%	100·0%

Canot vide = 6·5740 grammes.
Canot + Co_3O_4 = 8·5955 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0215 grammes.

La composition de l'oxyde employé pour ces expériences de réduction par l'hydrogène fut déterminée par l'analyse, (page 14) et les résultats des expériences, s'accordent avec le rapport de cette analyse. Pour plus de détails, voir pages (33-35).

Dans plusieurs expériences de réduction par l'hydrogène, le métal réduit fut laissé à l'air pour refroidir, et à chaque fois il y eut réoxydation. Ces essais furent faits à des températures variant entre 500° C. et 1000° C., et, phénomène assez curieux, la réoxydation était moins forte dans le cas des hautes températures que dans celui des basses, et elle diminuait à mesure qu'on augmentait la température moyenne de la réduction.

Conclusions

(a) La réduction du Co_3O_4 cobalt métallique par le gaz hydrogène se fait très rapidement à toute température au-dessus de 500° C.

(b) Entre 500° et 700°C, au-delà de 90% de la réduction se fait dans quelques minutes, mais passé ce montant elle va très lentement, ou s'arrête.

(c) Entre 700°C. et 1100°C., la réduction qui se fait dans les premières minutes augmente très rapidement à mesure qu'on augmente la température moyenne, et aux plus hautes températures, la réduction est complète.

(d) La méthode de réduction par l'hydrogène est spécialement recommandée pour la production de petites quantités de métal très pur et exempt de carbone, employée pour des usages particuliers, comme elle a été appliquée pour la production du tungstène métallique.

(e) Pour la production du cobalt au moyen de la réduction du Co_3O_4 par l'hydrogène, la charge doit être complètement refroidie dans une atmosphère d'hydrogène.

PREPARATION DU COBALT METALLIQUE AU MOYEN DE LA REDUCTION DE L'OXYDE PAR LE GAZ PROTOXYDE DE CARBONE (CO).

Méthode et appareil

Ces expériences consistent à placer un canot en alumine électrolytique contenant un montant pesé d'oxyde de cobalt desséché, dans le tube horizontal d'un fourneau à résistance électrique, à maintenir dans ce fourneau

une température constante pour un temps déterminé, durant lequel on fait passer par le fourneau un courant de gaz protoxyde de carbone. On peut voir un schéma de l'appareil dans le figure 4, et une photographie dans la planche VII.

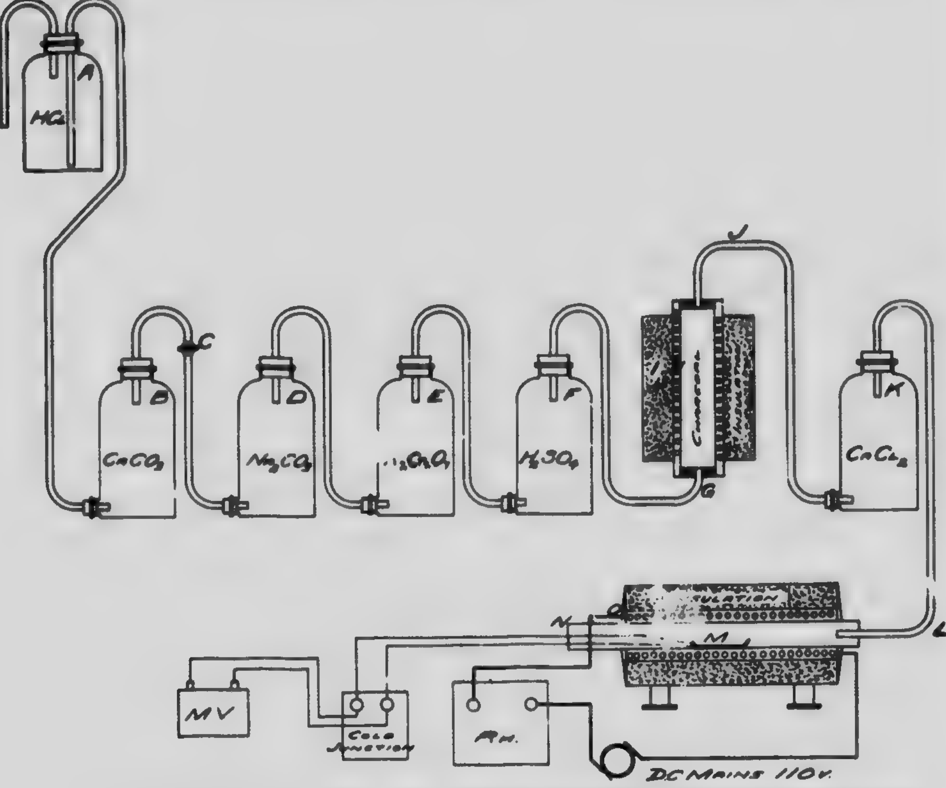


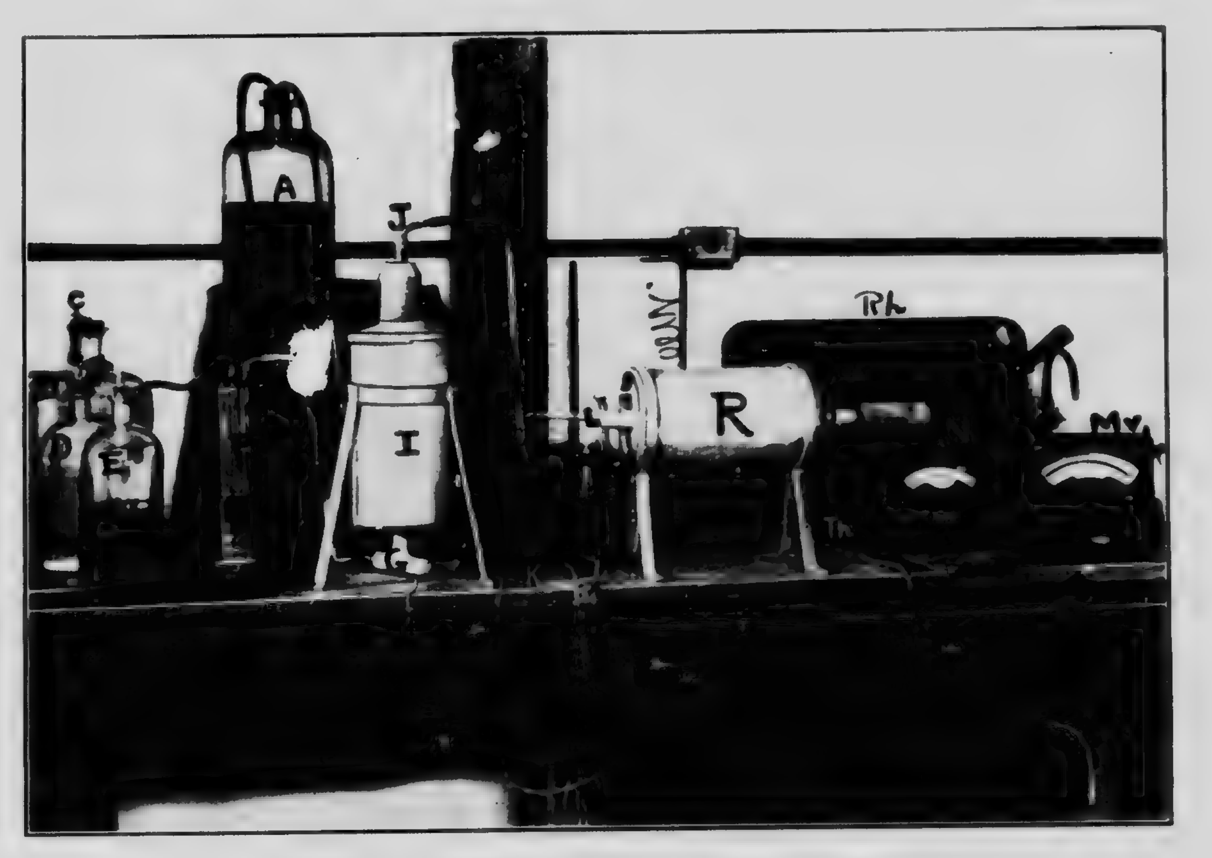
FIG. 4. Disposition de l'appareil pour la réduction de l'oxyde de cobalt par le gaz protoxyde de carbone.

Générateur de protoxyde de carbone

On prépare le protoxyde de carbone (CO) en faisant passer un courant de bioxyde de carbone (CO_2) sur du charbon de bois chauffé au rouge, qui réduit le bioxyde en protoxyde d'après la réaction:

$$CO_2 + C = 2\ CO.$$

Un flacon A, contenant de l'acide chlorhydrique, est placé de manière à laisser couler son contenu dans un gros flacon B, contenant du carbonate de calcium, les deux flacons formant le générateur ordinaire d'acide carbonique (gaz CO_2). Ce gaz s'échappe par le robinet C, passe successivement par les flacons laveurs D, E, et F, contenant respectivement du carbonate de sodium, du bichromate de potassium, et de l'acide sulfurique, puis entre par l'extrémité inférieure dans le fourneau générateur de protoxyde, en G. Ce fourneau générateur est du type à résistance électrique et est construit de la manière suivante: un fil de nichrome (nickel-chrome?) est enroulé sur un cylindre en alumine électrolytique, les deux étant cimentés dans de la magnésite, puis isolés en dedans d'un cylindre de fer. On peut voir la section du fil en H, et le cylindre en fer en I.



Appareil pour la réduction du Co_3O_4 par le protoxyde de carbone.

On remplit tout l'intérieur du tube avec du charbon de bois, qu'on maintient à une température d'environ 1000°C. au moyen d'un courant approprié qui passe à travers l'élément calorigène. Le gaz protoxyde de carbone produit sort du générateur en J, chargé d'une certaine quantité d'humidité dont il est débarrassé par son passage sur du chlorure de calcium à K. Enfin, le gaz protoxyde de carbone, étant suffisamment pur, entre dans le fourneau à réaction en L, passe sur le canot M et son contenu, et l'excès de gaz est brûlé en N.

Le fourneau à réaction

On peut voir un fourneau à réaction convenable sur la planche VII à R. Il consiste en un tube central LN en silice, long de deux pieds, et d'un diamètre intérieur de 1 pouce. Ce tube est entouré de fil de nichrome ou calorite dont la résistance est calculée de manière qu'un rhéostat Rh, placé sur des conducteurs de courant direct débitant 110 volts, puisse maintenir une température sans variations dépassant 10 degrés, pour toute température jusqu'à 1000°C.

Mesure de la température.

Les mesures de température furent prises avec un thermo-élément au platine et platine-rhodium, et des observations furent faites à de fréquents intervalles avec un millivoltamètre Mv très sensible.

Les thermo-éléments que nous avons employés furent vérifiés fréquemment de la manière ordinaire par la comparaison avec des points de fusion connus.

Refroidissement de la charge dans une atmosphère de CO.

Le tube NL était de longueur suffisante pour lui faire dépasser le fourneau de toute la partie O à N. Cette partie O-N avait un pied de longueur et était maintenu à une basse température par le passage d'un courant d'eau froide à l'extérieur, afin qu'à la fin de l'essai on puisse ôter le canot du centre du fourneau et le mettre dans la partie O-N, où il pouvait refroidir dans un courant de gaz CO. De cette manière la charge passait à la température extérieure dans une atmosphère de protoxyde de carbone.

Manière de faire les essais

Après avoir chauffé le fourneau à réaction et le fourneau générateur de CO aux températures désirées, au moyen de courants appropriés, on prépare les essais comme suit:

(a) On ouvre le robinet C pour faire passer le gaz CO_2 à travers le système purificateur DEF et dans le fourneau producteur de CO en G.

(b) Le gaz CO produit dans le fourneau GJ passe dans le fourneau à réaction LN, et on l'allume à N.

(c) Le canot séché et pesé est introduit avec sa charge dans la partie extérieure du fourneau à réaction, c'est-à-dire dans la partie froide du tube en silice ON.

(d) On commence à faire les observations de température et de temps, et quand le degré de température désiré est atteint, on amène le canot dans l'intérieur du fourneau à M.

(e) L'essai proprement dit est alors commencé, et l'on fait les observations de temps et de température, et l'on ajuste le rhéostat pour maintenir la température constante.

(f). Après un temps déterminé, on retire le canot du centre du fourneau pour le mettre dans la partie froide ON, où on le, laisse refroidir tout en continuant à faire passer le courant de gaz CO.

(g) Quand le canot est refroidi, on diminue graduellement l'arrivée du gaz et on l'arrête complètement en fermant le robinet C.

(h) Quand le canot est ramené à la température extérieure, on le transporte dans un dessicateur, puis on le pèse.

Les premières expériences de réduction de l'oxyde de cobalt par le CO furent faites sans refroidissement consécutif dans une atmosphère de CO, partie (f) de la méthode. Dans ces cas, on ôtait le canot du fourneau et on le transportait immédiatement dans le dessicateur.

Le résultat fut qu'il y eut beaucoup de réoxydation. Plusieurs essais furent faits de cette manière et le degré de réoxydation fut certainement plus ou moins accidentel. Deux de ces essais sont donnés en détail plus loin, essais I-II, et sont semblables à tous les autres.

OXYDE DE COBALT POUR LES EXPÉRIENCES DE RÉDUCTION PAR LE PROTOXYDE DE CARBONE.

L'oxyde de cobalt pour les expériences de réduction par le CO fut purifié par la méthode donné aux pages (3 et 4), Il donna ensuite à l'analyse:

Co_3O_4 employé pour les essais I-XVIII.

Co	72·3%
Ni	traces
Fe	0·10%
Ca	0·15%
S	0·052%
SiO_2	0·39%

On remarquera que cet oxyde contenait 72·4% des métaux cobalt, nickel et fer, sous forme d'oxydes qu'on pourrait regarder sans erreur appréciable comme n'étant que de l'oxyde de cobalt. Ces échantillons contenaient par conséquent 0·75% de sulphate de calcium irréductible, d'oxyde de calcium et de silice, puis 99·2% d'oxyde de cobalt donnant à l'analyse le rapport $\frac{72 \cdot 4}{99 \cdot 2} = 72 \cdot 9\%$ de cobalt. Donc cet oxyde a une composition très rapprochée du Co_3O_4. Sa teneur en oxygène qu'on pourrait réduire par le protoxyde de carbone est égale à 27·1% de 99·2% = 27·0%. Ce chiffre est aussi exact qu'il est possible d'obtenir en pratique, et il sert de base pour les calculs suivants. C'est à dire que dans la colonne intitulée "pourcentage de la perte en poids," 27·0% représente la réduction complète, et que la dernière colonne intitulée "réduction, quand 100% est réduction complète," donne les réductions en fonction de 27·0% de la réduction actuelle prise comme total ou unité.

Voici les données et les réductions calculées de cette manière:

Réduction du Co_3O_4 par le CO, refroidissment à l'air

Plusieurs des premiers essais de réduction du Co_3O_4 par le CO furent faits avec refroidissement de la charge réduite, à l'air ordinaire, avant la pesée. Comme on peut le voir plus bas, la réoxydation survint rapidement; c'est pourquoi nous ne donnons que deux de ces essais, I et II, mais ils caractérisent tous les autres.

Essai I—16 décembre, 1912.

CANOT I.

Moyenne de température 602° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Température	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
11·15		596° C.	0	10·5655 grammes			
	11·30	599° C.	15	10·3520 grammes	0·2135	10·6	39·3%
11·45		597° C.					
	12·00	580° C.	30	10·3440 grammes	0·2215	11·1	41·1%
12·07½		600° C.					
	12·22½	590° C.	45	10·3500 grammes	0·2155	10·8	39·9%
3·30		580° C.					
	3·45	620° C.	60	10·3080 grammes	0·2575	12·9	47·8%
3·52		610° C.					
	4·07	615° C.	75	10·3070 grammes	0·2585	12·9	47·8%
4·15		610° C.					
	4·22	605° C.	82	10·3300 grammes	0·2355	11·8	43·6%
4·30		610° C.					
	4·40	600° C.	92	10·3400 grammes	0·2255	11·3	41·8%
4·47		610° C.					
	5·02	605° C.	107	10·4110 grammes	0·1545	7·8	39·6%

Poids initial du canot+oxyde séché = 10·5655 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 1·9996 grammes.

Essai II—16 décembre, 1912.

CANOT II.

Moyenne de température 594° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Température	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
11·27½		585° C.	0	13·3049 grammes			
	11·52½	——	30	13·0570 grammes	0·2479	12·4	46·0%
12·00		575° C.					
	12·15	575° C.	45	13·0700 grammes	0·2349	11·7	43·3%
3·30		575° C.					
	4·00	600° C.	75	13·0412 grammes	0·2639	13·2	48·8%
4·07		610° C.					
	4·30	600° C.	97	13·0600 grammes	0·2449	12·3	45·5%
4·40		600° C.					
	4·55	600° C.	112	13·0860 grammes	0·2189	11·9	44·0%
5·02		605° C.					
	5·32	605° C.	142	13·1000 grammes	0·2049	10·3	38·2%

Poids initial du canot+oxyde séché = 13·3049 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 1·9344 grammes.

La réoxydation de l'oxyde de cobalt après sa réduction par le gaz protoxyde de carbone se fait avec une grande force. Si on retire le canot directement du fourneau rouge dans l'air, on peut voir l'oxyde briller d'un vif éclat. Si on laisse tomber sur le plancher le contenu du canot pendant qu'il est encore chaud, la réoxydation se fait avec une telle vigueur que la réaction se manifeste par des craquements semblables à de petites explosions. Cette réoxydation, se faisant suivant la formule

$$6\ CoO + O_2 = 2\ Co_3O_4$$

est extrêmement exothermique.

Dans les essais I et II, du 16 décembre, durant la première partie de l'essai et jusqu'à ce qu'il commençât à gagner en poids, le Co_3O_4 dans les deux canots devint graduellement d'une couleur grise. A la fin il était redevenu noir. Cette matière grise était du CoO.

A cause de ces accidents de réoxydation, la chambre à réaction du fourneau fut allongée par la substitution de tubes d'une longueur LN à ceux d'une longueur LO qu'on voit sur les planches V, VI, et VII. Le surplus ON de longueur du tube, environ 1 pied de long, était refroidi par un courant d'eau, et servait de chambre de refroidissement pour le canot, alors qu'il restait sous l'action du courant de gaz.

Les essais suivants, exemples d'un grand nombre, montrent le taux de réduction d'oxyde de cobalt par le gaz CO quand il ne pouvait y avoir de réoxydation pendant le refroidissement.

Réduction de l'oxyde de cobalt par le gaz protoxyde de carbone—Refroidissement dans le gaz CO

Réduction du Co_3O_4 par le CO à 350°C

Essai III—24 avril, 1913.

Moyenne de température 347° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
5·10		338° C.	0	8·0410 grammes			
	5·15	349° C.	5	7·6770 grammes	0·3640	18·2	67·3%
11·45		350° C.					
	11·55	348° C.	15	7·5370 grammes	0·5040	25·2	93·2%
1·40		350° C.					
	2·10	345° C.	45	7·9130 grammes	0·1280	depôt de charbon	
3·32		350° C.					
	3·47	347° C.	60	7·9202 grammes	0·1208	depôt de charbon	

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·0410 grammes.

Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

L'oxyde devint d'une couleur gris-verdâtre à la fin des cinq premières minutes, puis gris d'acier uniforme au bout de quinze minutes. Alors il commença à augmenter de poids par le fait d'un dépôt de carbone.

A la fin de plusieurs essais à cette température, il y avait un dépôt épais de carbone sur le canot.

Cet essai est caractéristique de plusieurs autres, et montre la réduction de l'oxyde noir en oxyde vert, puis en oxyde gris, puis ensuite augmentation de poids par formation d'un dépôt de charbon. Ce carbone ne peut provenir que du gaz protoxyde de carbone, et il est probable que les fines particules de cobalt métallique qui se forment dans le commencement de la réduction de l'oxyde gris ont une action catalytique sur le gaz protoxyde de carbone et le décomposent à cette température. C'est une décomposition extrêmement intéressante qui devrait être étudiée avec un grand soin.

Réduction du Co_3O_4 par le CO à 450° C.

Essai IV—15 avril, 1913.

CANOT I.

Moyenne de témpérature 451° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
3·51		450° C.	0	8·0574 grammes			
	3·56	447° C.	5	7·6152 grammes	0·4422	22·1	81·8%
4·15		455° C.					
	4·25	453° C.	15	7·7902 grammes	0·2672	13·4	49·5%

Poids initial du canot + oxyde séché = 8·0574 grammes.

Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

On remarqua une forte odeur d'acide cyanhydrique pendant toute la durée de cet essai.

Après environ cinq minutes, il commença à se former un dépôt de carbone dans le canot, dû à la décomposition du protoxyde de carbone par le cobalt finement divisé, comme dans les essais à 350° C.

Essai V—16 avril, 1913.

CANOT I.

Moyenne de température 453° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Température	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
2·21		455° C.	0	8·0576 gramm			
	2·26	455° C.	5	7·6300 grar	[illegible]76	21·4	79·2%
2·55		456° C.					
	3·05	456° C.	15	7·7932 gran		13·2	48·4%
3·35		447° C.					
	4·05	455° C.	45	8·0730 grammes	[illegible]		
4·36		451° C.					
	4·51	452° C.	60	8·1372 grammes	gain		

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·0576 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Pendant toute la durée de cet essai, on remarqua une forte odeur d'acide cyanhydrique HCN, comme dans l'essai précédent. Et c'est ce qui arrive dans toutes les réductions de l'oxyde de cobalt par le protoxyde de carbone à une température voisine de 450° C.

Ces deux essais sont des exemples de plusieurs autres absolument identiques. Nos observations paraissent démontrer que la décomposition du CO par Co n'a lieu qu'à des températures voisines de 300—450° C.

Réduction du Co_3O_4 par le CO à 600° C.

Essai VI—18 février, 1913.

CANOT I.

Moyenne de température 583° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Température	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
11·36		580° C.	0	7·3060 grammes			
	11·40	574° C.	5	6·9810 grammes	0·3250	16·2	60·0%
2·52		582° C.					
	3·02	584° C.	15	6·7790 grammes	0·5270	26·4	97·8%
4·48		590° C.					
	5·08	589° C.	35	6·7700 grammes	0·5360	26·8	98·0%
20 fév. 4·09		580° C.					
	4·24	588° C.	50	6·7680 grammes	0·5380	26·9	99·6%
5·11		592° C.					
	5·26	575° C.	65	6·7650 grammes	0·5410	27·0	100·0%

Poids initial du canot+oxyde séché = 7·3060 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0020 grammes.

Essai VII—18 février, 1913.

CANOT II.

Moyenne de température 596° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
21 fév.							
3·41		598° C.	0	8·0610 grammes			
	4·01	590° C.	20	7·5300 grammes	0·5310	26·5	98·1%
4·44		600° C.					
	5·54	595° C.	30	7·5280 grammes	0·5330	26·6	98·4%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·0610 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Essai VIII—3 avril, 1913.

CANOT I.

Moyenne de température 600° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
11·14		595° C.	[illegible]	8·133 grammes			
	4·24	605° C.	10	7·713 grammes	0·420	21·0	77·9%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·133 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·000 grammes.

Essai IX—3 avril, 1913.

CANOT II.

Moyenne de température 597° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
4·36		600° C.	0	8·6266 grammes			
	4·41	592° C.	5	8·2025 grammes	0·4241	21·2	78·3%
5·02		590° C.					
	5·12	606° C.	15	8·1315 grammes	0·4951	24·7	91·0%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·6266 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Essai X—9 avril, 1913.

Moyenne de température 611° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
5·21		603° C.	0	8·6280 grammes			
	5·41	630° C.	20	8·0988 grammes	0·5282	26·4	97·8%
10 avril							
11·04		609° C.					
	11·21	603° C.	37	8·0986 grammes	0·5294	26·5	98·1%
11·45		603° C.					
	12·00	611° C.	52	Réoxydation à la sortie du tube. Essai continué avec nouvel échantillon.			

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·6280 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
11 avril							
2·18		611° C.	0	8·6382 grammes			
	3·07	625° C.	49	8·1016 grammes	0·5267	26·3	97·7%
4·05		625° C.					
	4·25	611° C.	69	8·0970 grammes	0·5313	26·7	98·8%
5·13		603° C.					
	5·30	613° C.	86	8·0840 grammes	0·5443	27·2	100·0%
12 avril							
11·07		602° C.					
	12·07	613° C.	146	8·0864 grammes	0·5419	27·1	100·0%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·6283 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Essai XI—23 avril, 1913.

CANOT I.

Moyenne de température 594° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
2·42		598° C.	0	8·0500 grammes			
	2·47	582° C.	5	7·5370 grammes	0·5130	25·7	95·0%
3·37		600° C.					
	3·47	590° C.	15	7·5248 grammes	0·5262	26·3	97·2%
4·15		590° C.					
	4·45	602° C.	45	7·5172 grammes	0·5328	2[illegible]	99·0%
5·15		600° C.					
	5·30	588° C.	60	7·5172 grammes	0·5328	26·[illegible]	[illegible]9·0%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·0500 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Essai XII—23 avril, 1913.

CANOT II.

Moyenne de température 601° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
11·24		601° C.	0	8·6320 grammes			
	11·29	602° C.	5	8·1192 grammes	0·5128	25·6	94·9%
11·55		600° C.					
	12·05	600° C.	15	8·1018 grammes	0·5320	26·5	98·0%
2·24		598° C.					
	2·54	604° C.	45	8·1012 grammes	0·5308	26·5	98·0%
3·09		601° C.					
	3·24	598° C.	60	8·1002 grammes	0·5318	26·6	98·4%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·6320 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Réduction du Co_3O_4 par le CO à 750° C

Essai XIII—26 avril, 1913.

Moyenne de température 754° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
2·43		757° C.	0	8·6306 grammes			
	2·48	755° C.	5	8·0972 grammes	0·5334	26·7	99·0%
3·21		752° C.					
	3·31	748° C.	15	8·0940 grammes	0·5366	26·8	99·3%
4·10		756° C.					
	4·40	748° C.	45	8·0934 grammes	0·5372	26·9	99·8%
5·20		758° C.					
	5·35	758° C.	60	8·0928 grammes	0·5378	26·9	99·8%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·6306 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·000 grammes.

Essai XIV—27 juin, 1913.

Moyenne de température 752° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
2·03		753° C.	0	8·6306 grammes			
	2·08	756° C.	5	8·0952 grammes	0·5354	26·8	99·6%
2·43		753° C.					
	2·53	756° C.	15	8·0940 grammes	0·5366	26·8	99·6%
3·35		748° C.					
	4·05	752° C.	45	8·0930 grammes	0·5376	26·9	99·8%
4·35		748° C.					
	4·50	751° C.	60	8·0928 grammes	0·5378	26·9	99·8%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·6306 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Essai XV—29 juillet, 1913.

Moyenne de température 749° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Tempé-rature	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
3·59		750° C.	0	8·1366 grammes			
	4·04	748° C.	5	7·6160 grammes	0·5206	24·9	92·3%
4·22		735° C.					
	4·32	748° C.	15	7·5769 grammes	0·5597	26·7	99·1%
4·46		750° C.					
	5·16	756° C.	45	7·5761 grammes	0·5605	26·8	99·6%
5·32		754° C.					
	5·47	750° C.	60	7·5759 grammes	0·5607	26·8	99·6%
10·58		750° C.					
	12·21	750° C.	150	7·5761 grammes	0·5605	26·8	99·6%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·1366 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0903 grammes.

Essai XVI—25 juillet, 1913.

Moyenne de température 751° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Température	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
2·30		748° C.	0	8·0458 grammes			
2·50	2·35	753° C. 750° C.	5	7·5250 grammes	0·5208	26·0	96·2%
3·47	3·00	748° C. 748° C.	15	7·5132 grammes	0·5326	26·6	98·8%
4·40	4·17	758° C. 748° C.	45	7·5124 grammes	0·5334	26·7	99·1%
	4·55	753° C.	60	7·5116 grammes	0·5342	26·7	99·1%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·0458 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Réduction du Co_3O_4 par le CO à 900° C.

Essai XVII—27 juillet, 1913.

Moyenne de température 900° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Température	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
4·11		902° C.	0	8·0430 grammes			
4·41	4·16	907° C. 902° C.	5	7·5136 grammes	0·5294	26·5	98·3%
5·20	4·51	892° C. 902° C.	15	7·5052 grammes	0·5378	26·9	99·8%
11·03	5·50	902° C. 902° C.	45	7·5040 grammes	0·5390	27·0	100·0%
	11·18	893° C.	60	7·5040 grammes	0·5390	27·0	100·0%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·0430 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

Essai XVIII—23 juillet, 1913.

Moyenne de température 900° C.

Heure de la mise au four	Heure de la sortie du canot	Température	Temps de réduction en mins.	Poids du canot + Co_3O_4	Perte de poids en grammes	% de la perte de poids	Réduction quand 100% est réduction complète
2·53		902° C.	0	8·0430 grammes			
2·22	2·58	892° C. 900° C.	5	7·5118 grammes	0·5312	26·6	98·8%
2·52	2·32	900° C. 902° C.	15	7·5062 grammes	0·5368	26·8	99·7%
3·51	3·22	890° C. 902° C.	45	7·5048 grammes	0·5382	26·9	99·8%
	4·06	910° C.	60	7·5048 grammes	0·5382	26·9	99·8%

Poids initial du canot+oxyde séché = 8·0430 grammes.
Poids initial du Co_3O_4 = 2·0000 grammes.

La composition du Co_3O_4 employé pour ces expériences de réduction par le CO, telle que déterminée par l'analyse (page 23) est absolument la même que celle que les essais eux-mêmes donnent. Pour plus de détails, voir pages 33-35.

Conclusions

(a) La réduction du Co_3O_4 en cobalt métallique par le protoxyde de carbone se fait très rapidement à toute température au-dessus de 600° C.

(b) Entre 350° C. et 450° C. le protoxyde de carbone réduit d'abord le Co_3O_4 en cobalt, puis après un certain temps le cobalt finement divisé décompose le gaz CO, formant un dépôt de charbon.

(c) Entre 500° C. et 750° C., au-dessus de 90% de la réduction de l'oxyde en cobalt est faite en quelques minutes, mais le reste se fait très lentement.

(d) Entre 750° C. et 900° C., le montant de réduction du Co_3O_4 en Co qui se fait durant les premières minutes, augmente très rapidement, et à des températures plus hautes, la réduction est complète.

(e) Dans les endroits où on peut se procurer du gaz, cette méthode constitue un moyen économique et pratique de préparer des quantités considérables de cobalt métallique pur au moyen de l'oxyde.

REDUCTION DE L'OXYDE DE COBALT PAR L'ALUMINIUM.

La chaleur moléculaire de formation de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) est de 392,600 kilogrammes calories, et est plus considérable que celle de tout autre oxyde métallique. La chaleur moléculaire de formation du sesquioxyde de fer (Fe_2O_3) est, dans les mêmes conditions, de 195,600 kilogrammes calories. Il est donc évident que, si on mêle intimement de l'aluminium en poudre fine avec du sesquioxyde de fer (Fe_2O_3), ce dernier sous forme de limaille des laminoirs, si possible, que la réaction suivante:

$$Fe_2O_3+2\ Al=Al_2O_3+2\ Fe$$

se fera, pourvu qu'on élève un point du mélange à une température suffisante pour la commencer. Ce procédé a été employé par la Goldschmid Thermit Co. pour la production du fer fondu pour souder.

Donc toutes les fois qu'on mêle 160 kilogrammes d'oxyde ferrique avec 54 kilogrammes d'aluminium métallique, et qu'on provoque la réaction en chauffant une partie, il se forme 392,600—195,600 = 197,000 kilogrammes calories de chaleur. Cette chaleur est suffisante pour porter la masse entière à l'incandescence, puis le fer fondu descend au fond, d'où on peut le faire couler.

Le cobalt métallique peut être préparé d'une manière semblable, en réduisant l'oxyde de cobalt par l'aluminium suivant la formule:

$$3\ Co_3O_4+8\ Al=4\ Al_2O_3+9\ Co.$$

Les chaleurs moléculaires de formation de FeO, Fe_2O_3 et Fe_3O_4, et celle de CoO, Co_2O_3, Co_3O_4, sont donnés dans le tableau suivant:

Chaleurs moléculaires de formation.

FeO	65,700[1]	CoO	50,500[2]
Fe_2O_3	195,600[1]	Co_2O_3	146,000[3]
Fe_3O_4	270,800[1]	Co_3O_4	193,400[2]

Il est donc évident que chaque 723 kilos de Co_3O_4 mêlé à 216 kilos d'aluminium, puis allumé, développera 4×392,600—3×193,400 = 990,200 kilogrammes calories de chaleur. Nous devons donc nous attendre à une réaction aussi forte et même plus forte que la réaction correspondante avec le sesquioxyde de fer.

[1] Calculs métallurgiques, J. W. Richards partie I, 1908, page 16.
[2] Tables annuelles internationales des Constantes, vol. I, 1910, page 428.
[3] Calculé



Creuset pour la réduction du Co_3O_4 par Al: en position sur le moule

Expériences sur la réduction du Co_3O_4 par l'aluminium métallique

Ces expériences furent faites, en octobre 1912, avec un fourneau à souder conique modèle Goldschmidt Thermit, qu'on peut voir sur la planche VIII. Dans ce fourneau, on mit 5-10 livres de Co_3O_4 en poudre fine avec le montant théorique d'aluminium d'après l'équation:

$$3\ Co_3O_4 + 8\ Al = 4\ Al_2O_3 + 9\ Co.$$

La réaction fut provoquée en allumant une fusée composée d'aluminium et de chlorate de potasse finement divisés et enveloppés dans un morceau de papier mince. Le fourneau s'alluma avec une extrême violence, la flamme faisant souvent sauter le couvercle du fourneau, et dans chaque cas le fourneau devenait chauffé au blanc intense.

La force de la réaction fut tellement considérable que la brasque du fourneau n'a pu résister que pour deux ou trois charges, bien qu'elle fût faite avec le meilleur mélange de ciment, de magnésite et d'alumine électrolytique.

Le métal

Le métal produit de cette manière s'écoulait immédiatement par le bas du fourneau dans des moules de fer ou de sable. Il contenait fréquemment moins de 0·1% d'aluminium, et toujours, était exempt de carbone.

Les divers métaux, chrome, molybdène, etc., produits de cette manière par la Compagnie Goldschmidt, tels que nous les recevions, contenaient environ 0·5% d'aluminium, mais pas de carbone.

Conclusions

La méthode de réduction par l'aluminium peut certainement être employée avec beaucoup de satisfaction quand on veut avoir un métal absolument libre de carbone, et lorsque le coût élevé de production ne s'y oppose pas. De plus cette méthode permet de préparer des alliages de cobalt-aluminium directement, en ajoutant un excès d'aluminium.

Le prix de l'aluminium brut employé dans cette méthode est d'environ 17 cts. la livre. Une livre d'aluminium peut réduire et fondre un peu plus de deux livres de cobalt métallique. Donc, pour réduire et fondre deux livres de cobalt métallique, il faut compter dans le coût de production une somme de 17 cts. sous la forme d'une livre d'aluminium métallique. Il y aura sans doute comme sous-produit de ce procédé, de l'oxyde d'aluminium fondu, mais même en l'évaluant d'une manière libérale, le coût de production sera encore très élévé si on le compare avec celui des méthodes de réduction par le carbone et par le CO décrites dans ces pages.

Il n'est pas surprenant que la source de calorique dans la méthode par l'aluminium soit d'un coût si élevé, car le degré de chaleur produite est au-dessus de 2100° C., c'est-à-dire excède de beaucoup la température nécessaire à la réduction de l'oxyde et à la fusion du métal, et par conséquent on peut s'attendre à de grandes pertes dues à la transmission et au rayonnement.

OXYDES DE COBALT.

Les oxydes de cobalt suivants sont décrits à différents endroits dans ces pages, et on trouve beaucoup de divergences dans les ouvrages qui traitent de ces oxydes.

L'existence de plusieurs de ces composés est douteuse, et trois d'entre eux seulement concernent particulièrement les manufacturiers d'oxyde de cobalt pour le commerce.—

Ce sont ceux que nous étudions pour la production du cobalt métallique. Nous décrirons donc ces trois oxydes d'après les observations que nous avons faites dans le cours de nos expériences.

Oxyde cobalto-cobaltique (Co_3O_4)

L'oxyde de cobalt noir livré ordinairement dans le commerce est préparé en calcinant l'hydrate à environ 750°C., et est un mélange de Co_3O_4 et de Co_6O_7, mais surtout du premier.

Il a été prouvé abondamment dans ces pages que cet oxyde noir est surtout du Co_3O_4, sur lequel nous ferons les remarques suivantes.

(a) L'oxyde de cobalt purifié employé pour les expériences de réduction par l'hydrogène, en laissant une marge pour les impuretés constatées par l'analyse, fut évalué comme contenant 72·9% de cobalt. Les expériences de réduction par l'hydrogène avec ce même oxyde démontrèrent que, lorsque la réduction est complète, il y a une perte d'oxygène de 27·0%. Comme on peut le voir aux pages 14 et 20, ce montant s'accorde avec le montant de 72·9% de cobalt, en tenant compte de légères impuretés. D'où il résulte que l'oxyde noir est surtout du Co_3O_4, si on compare ces données avec les percentages théoriques suivants:

Co_2O_3	71·1%
Co_3O_4	73.4%
Co_6O_7	75·9%
CoO	78·8%

(b) L'oxyde de cobalt purifié employé pour les expériences de réduction par le protoxyde de carbone fut évalué par le calcul comme contenant 72·9% de cobalt, en tenant compte des impuretés constatées par l'analyse. Les expériences de réduction par le Co avec le même oxyde démontrèrent que lorsque la réduction est complète, il y a une perte d'oxygène de 27·0%. Comme on peut le voir aux pages 23 et 31, ce résultat s'accorde avec le montant calculé pour le cobalt 72·9%, en tenant compte des légères impuretés. D'où il résulte que l'oxyde noir est surtout du Co_3O_4, si on compare ces données avec le tableau du paragraphe (a).

(c) Une autre preuve, que l'oxyde noir calciné au rouge sombre est du Co_3O_4, est donnée par l'expérience suivante:

Un hydrate noir et pur de cobalt fut fait avec du cobalt électrolytique par la méthode du nitrite de potassium-cobalt, puis calciné à 105°C. jusqu'à poids constant (jusqu'à arrêt de la diminution de poids par la chaleur à cette température); il formait alors une poudre brun-chocolat uniforme sous le microscope.

Plusieurs échantillons de cette poudre brune furent calcinés à 640°C jusqu'à poids constant, et dans chaque cas la perte de poids fut entre 11·5% et 11·8%. Donc la poudre brune correspond très étroitement à la formule $Co_2O_3.H_2O$.

La matière résultant de ces calcinations était une poudre noire identique en apparence sous le microscope à l'oxyde noir de cobalt du commerce. Un échantillon de cet oxyde noir déjà calciné fut calciné au rouge jusqu'au poids constant de 0·8300 grammes. Ce même échantillon fut ensuite complètement réduit par un mélange d'hydrogène et de protoxyde de carbone à 900°C., ce qui l'amena au poids constant de 0·6063 grammes. Ainsi, la perte en poids fut de 27·2%.

Comme, à l'exception de quelques traces, cette oxyde était absolument libre de substance irréductible, il contenait donc 72·8% de cobalt, tandis que le montant qui correspond théoriquement au Co_3O_4 est 73·4%. Ce résultat, vérifié plusieurs fois, confirme ce que nous avons dit que l'oxyde noir de cobalt a pour formule Co_3O_4.

(d) Une autre expérience fut faite comme suit: un échantillon d'oxyde noir fut amené à un poids constant à 640°C, et immédiatement après chauffé à 1020°C. jusqu'à poids constant. L'expérience fut répétée plusieurs fois, et dans chaque cas la perte en poids fut très rapprochée de 7·1%. L'oxyde gris résultant de la calcination à 1020°C donna à l'analyse 79·3% de cobalt, correspondant très bien au CoO (78·8% de Co.)

La perte théorique de poids pour passer de la formule Co_3O_4 à CoO est de 6·6%. D'un autre côté, la perte théorique pour passer du Co_3O_4 au Co_6O_7 est de 3·3%, et, du Co_6O_7 au CoO, la perte théorique est de 3·3%. Donc il n'y a pas de doute que notre réduction de l'oxyde noir, formé au rouge, en oxyde gris à 1020°C correspond à la transition du Co_3O_4 au CoO.

(e) Deux échantillons séparés d'hydrate brun $Co_2O_3H_2O$, calcinés à 640°C. jusqu'à poids constant, donnèrent à l'analyse pour le cobalt[1] respectivement 74·7% et 73·9%. Ce résultat est entre Co_3O_4 = 73·4% de Co et Co_6O_7 = 75·9% de Co. Cet oxyde noir est donc composé en grande partie de Co_3O_4 avec un peu de Co_6O_7.

L'oxyde noir hydraté de cobalt, tel que préparé pour le commerce, en le précipitant d'une solution de chlorure ou de sulfate par une base alcaline,[2] ou l'hydrate brun, peuvent être calcinés à toute température entre 385°C et 910°C, et donner substantiellement le même produit, mais en pratique il est mieux de calciner au rouge, afin que la calcination se fasse assez rapidement.

On voit par les chiffres suivants qu'il y a un espace entre 385°C et 910°C où il y a très peu d'oxydation ou réduction de l'oxyde noir Co_3O_4: Partant du Co_3O_4 chauffé jusqu'à poids constant à 385°C., la

perte en poids en chauffant jusqu'à poids constant à	640°C = 0·7%
" " " " " "	770°C = 1·2%
" " " " " "	860°C = 2·4%
" " " " " "	910°C = 2·5%
" " " " " "	980°C = 7·0%

Juste au-dessus de 910°C, la réduction commence à se faire très rapidement, et l'oxyde noir Co_3O_4 devient l'oxyde gris CoO.

Le Co_3O_4 ne paraît pas avoir de propriétés magnétiques.

L'oxyde (Co_6O_7)

On ne peut différencier l'oxyde Co_6O_7 du Co_3O_4 soit par l'apparence, soit par la méthode de préparation; de fait, nous n'avons pas réussi à avoir un oxyde pur de cobalt qui ait pu donner à l'analyse un résultat très rapproché de 75·9% de Co. D'un autre côté, comme on le remarquera à différents endroits dans ces pages, les analyses de matière obtenue par la calcination au rouge ont donné fréquemment un résultat supérieur à 73·4% de Co, après avoir tenu compte des impuretés. C'est pourquoi nous supposons qu'un certain montant de Co_6O_7 se trouve avec le Co_3O_4.

Protoxyde de cobalt (CoO)

Le protoxyde de cobalt est un produit stable du cobalt quand on calcine à haute température, c'est-à-dire, aux environs de 1000°C.

C'est une poudre grise qu'on peut réduire en métal en la chauffant en présence du gaz protoxyde de carbone à toute température supérieure à 450°C, ou en présence du gaz hydrogène à toute température supérieure à 250°C.

[1] Comprenant de petites quantités de Ni et de Fe.
[2] Voir page 3.

Le protoxyde de cobalt a aussi un état allotropique sous forme d'une poudre vert-jaunâtre. Les protoxydes de cobalt soit vert-jaunâtre ou gris s'oxydent tous deux et forment du Co_3O_4, ou un mélange de Co_3O_4 et de Co_6O_7, quand on les chauffe à toute température entre 385°C et 910°C.

On forme facilement la variété vert-jaunâtre en chauffant Co_3O_4 avec 2 à 3% en poids de C à une température avoisinant 900°C.

Nous avons fait plusieurs analyses de l'oxyde gris purifié, et les résultats se rapprochèrent de la valeur théorique 78·8%. L'expérience suivante fut faite pour prouver que l'oxyde vert-jaunâtre est un état allotropique de l'oxyde gris CoO.

De l'oxyde noir Co_3O_4 calciné à 640°C jusqu'à poids constant fut ensuite calciné jusqu'à poids constant à 1020°C. Il perdit par cette derniere calcination 7·1% de son poids, et le produit fut de l'oxyde gris CoO. De l'oxyde vert-jaunâtre CoO produit par la réduction de l'oxyde noir Co_3O_4 par l'hydrogène à 300°C, fut calciné à l'air à 640°C jusqu'à poids constant; il gagna par cette calcination 6·5% de son poids et devint noir. Cette expérience, comme les précédentes, montre que les oxydes gris et vert-jaunâtre sont identiques jusqu'à une telle limite, que si on donne à l'oxyde vert-jaunâtre la formule CoO, le gris ne peut s'en éloigner de plus d'un vingtième et devra avoir au moins la formule $Co_{19}O_{20}$. Il y a cependant assez de différence pour que l'oxyde gris paraisse d'une manière uniforme avoir une teneur en oxygène légèrement plus forte.

Une autre expérience avec l'oxyde vert-jaunâtre fut faite comme suit: de l'oxyde vert-jaunâtre fraîchement préparé fut réduit en métal par l'hydrogène et le protoxyde de carbone, puis amené à un poids constant. Durant la réduction, la perte de poids fut de 21·5% dans un cas et 21·3% dans un autre, correspondant très bien à la réduction du CoO en cobalt métallique où la perte est de 21·3%.

Les deux oxydes CoO, le gris et le vert n'ont pas de propriétés magnétiques; et les échantillons d'oxyde gris que nous avons préparés, ainsi que ceux que nous avons obtenus des commerçants, étaient des poudres homogènes vues sous un grossissement de 100 diamètres.

Près de 1,000 livres d'oxyde noir du commerce ont été données à ce laboratoire pour ces expériences, et pour celles qui suivront, par "The Deloro Mining and Reduction Co.", Deloro, Ont., et nous profitons de l'occasion de ce rapport pour les remercier. Nous remercions d'une manière particulière le Prof. S. F. Kirkpatrick pour cet envoi, et pour les suggestions très utiles qu'il a bien voulu nous faire pendant le cours de nos recherches.

Les propriétés du métal, tel que préparé par les différentes méthodes exposées dans ces pages, ne sont pas prises en considération ici, mais formeront le sujet d'une partie de la publication d'une autre section de ces recherches, sous le titre "Etude des propriétés physiques du métal cobalt."

PUBLICATIONS EN FRANÇAIS, DU MINISTÈRE DES MINES, PARUES DEPUIS LE CATALOGUE DE JUILLET 1914.

COMMISSION GÉOLOGIQUE.

Rapports.

1098. Reconnaissance à travers les montagnes MacKenzie sur les rivières Pelly, Ross et Gravel, Yukon et Territoires du Nord-Ouest. Joseph Keele.
1108. Rapport conjoint sur les Schistes bitumineux ou pétrolifères du Nouveau-Brunswick et de la Nouvelle-Écosse ainsi que sur l'Industrie des Schistes pétrolifères de l'Écosse. Première partie: Industrie; Seconde partie: Géologie. R. W. Ells, LL.D., F.R.S.C. (Division des Mines N° 56).
1306. Rapport sommaire de la Commission géologique du Ministère des Mines pour l'année civile 1912.
1328. Rapport sur l'île Graham, C.B. R. W. Ells, LL.D., F.R.S.C.
1329. Rapport d'une exploration de la rivière Ekwan, des lacs Sutton Mill et d'une partie de la Côte occidentale de la baie James. D. B. Dowling, B.Ap.Sc.
1330. Rapport sur les Terrains aurifères du Klondike. G. R. McConnell, B.A.
1360. Rapport sommaire de la Commission géologique du Ministère des Mines pour l'année civile 1913.
1362. La région de Moose Mountain dans l'Alberta sud. D. D. Cairnes.
1369. Notes sur les minéraux contenant du Radium. Wyatt Malcolm.
1393. La Telkwa et ses environs en Colombie Britannique. W. Leach.
1394. Rapport sur la géologie d'une partie de l'Est d'Ontario. R. W. Ells, LL.D., F.R.S.C.
1395. Rapport sur le terrain houiller de Pictou, N.E. Henry S. Poole, F.R.S.C.
1411. Rapport préliminaire sur une partie du district de Similkameen, C.B. Charles Camsell.
1475. Treizième Rapport de la Commission de géographie du Canada. *Annexe:* Traits généraux sur la géographie physique du Canada. D. W. Dowling.
1481. Musée de la Commission géologique du Canada. Collection des Fossiles invertébrés. Guide pour les visiteurs.
1504. Rapport sommaire de la Commission géologique du Ministère des Mines pour l'année 1914.
1513. Rapport sur une partie des districts miniers de Conrad et Whitehorse, Yukon. D. D. Cairnes.
1519. Comment collectionner les spécimens zoologiques pour le Musée commémoratif Victoria: Zoologie. P. A. Taverner.
1556. Rapport préliminaire sur une partie de la Côte principale de la Colombie Britannique et des Iles voisines comprises dans les districts de New Westminster et Nanaimo. E. O. LeRoy.
1571. Les Chutes du Niagara, leur évolution, les variations de relations avec les grands lacs; caractéristiques et effets du détournement. J. W. Spencer.

Mémoires.

Mémoire 1. Rapport 1092. Géologie du Bassin de Nipigon. A. W. Wilson.
" 2. " 1094. Géologie et gisement minéraux de la région minière d'Hedley. C. Camsell.
" 4. " 1111. Reconnaissance géologique le long de la ligne du chemin de fer Transcontinental National dans l'Ouest de Québec. W. J. Wilson.
" 5. " 1102. Rapport préliminaire sur les dépôts houillers des rivières Lewes et Nordenskiold, dans le Territoire du Yukon. D. D. Cairnes.
" 17E " 1161. Géologie et ressources économiques du district du lac Larder, Ont., et des parties adjacentes du comté de Pontiac, Qué. Morley F. Wilson.
" 18E " 1171. District de Bathurst dans le Nouveau-Brunswick. G. A. Young.
" 19. " 1172. Mines de Mother Lode et Sunset, district Boundary, C. B. O. E. LeRoy.
" 21. " 1331. La géologie et les dépôts de minerai de Phœnix, district Boundary, C. B. O. E. LeRoy.
" 22. " 1209. Rapport préliminaire sur la Serpentine et les Roches connexes de la partie méridionales de Québec. J. A. Dresser.
" 23. " 1189. Géologie de la Côte et des Iles entre les détroits de Géorgie et de la Reine Charlotte. J. A. Bancroft.

Bulletin du Musée Commémoratif Victoria.

DIVISION DES MINES

Rapports et Bulletins.

308. Recherches sur les Charbons du Canada au point de vue de leurs qualités économiques. J. D. Porter, E.M., D.Sc., et R. J. Durley, Ma.E., et autres. Faites à l'université McGill de Montréal sous le patronage du Gouvernement du Dominion.
Volume I. Recherches sur les Charbons du Canada.
Volume II. Essais au générateur; Essais au gazogène: Travail du Laboratoire chimique
Volume III. Appendice I. Résultats détaillés des essais de Lavage de Charbons.
Volume IV, Appendice IV. Essais de chaudières et graphiques.
314. Bulletin N° 2: Gisements de minerais de Fer de la mine Bristol, comté de Pontiac, Québec. Levé magnétométrique, etc., E. Lindeman, I.M.; Concentration magnétique de minerais, Geo. C. MacKenzie, B.Sc.
321. Rapport annuel de la Production minérale du Canada durant l'année civile 1913. J. McLeish.

ACTUELLEMENT SOUS PRESSE.

COMMISSION GÉOLOGIQUE.

Rapports.

1291. Archéologie: La collection archéologique du sud de l'intérieur de la Colombie britannique. H. I. Smith.
1529. Catalogue des Oiseaux canadiens. Macoun.

Mémoires.

Mémoire	20.	Rapport	1174.	Terrains aurifères de la Nouvelle-Écosse. W. Malcolm.
"	25.	"	1281.	Les dépôts d'Argile et de Schistes des Provinces de l'Ouest, partie II. H. Ries.
"	30.	"	1227.	Les Bassins des rivières Nelson et Churchill. W. McInnes.
"	50.	"	1341.	District Upper White River, Yukon. D. D. Cairnes.
"	53.	"	1364.	Terrains houillers du Manitoba, Saskatchewan, Alberta et de l'est de la Colombie Britannique. D. B. Dowling.
"	59.	"	1339.	Bassins houillers et Ressources en charbon du Canada. D. B. Dowling.
"	60.	"	1399.	La région d'Arisaig-Antigonish, N.E. M.Y. Williams.
"	64.	"	1452.	Rapport préliminaire sur les dépôts d'Argile et de Schiste de la province de Québec. J. Keele.

CONGRÈS GEOLOGIQUE 1913.

Liste des Livrets guides.

Livret Guide	Volume	
1	I.	Excursion dans l'est de la Province de Québec et des Provinces Maritimes. Première partie.
1	II.	Excursion dans l'est de la Province de Québec et des Provinces Maritimes. Deuxième Partie.
2	III.	Excursion dans les cantons de l'Est de Québec et dans la partie est d'Ontario.
3	IV.	Excursion aux environs de Montréal et d'Ottawa.
4	V.	Excursion dans le sud-ouest d'Ontario.
5	VI.	Excursion dans la presqu'île occidentale de l'Ontario et de l'île Manitoulin.
6	VII.	Excursions dans les environs de Toronto, de Muskoka et Madoc.
7	VIII.	Excursion à Sudbury, à Cobalt et Porcupine.
8	IX.	Excursion transcontinentale C 1, de Toronto à Victoria et retour, par les chemins de fer Canadian Pacific et Canadian Northern. Première partie.
8	X.	Excursion transcontinentale C 1, de Toronto à Victoria et retour, par les chemins de fer Canadian Pacific et Canadian Northern. Deuxième partie.
8	XI.	Excursions transcontinentale C 1, de Toronto à Victoria et retour par les chemins de fer Canadian Pacific et Canadian Northern. Troisième partie.
9	XII.	Excursion transcontinentale C 2, de Toronto à Victoria et retour par les chemins de fer Canadian Pacific et Transcontinental National.
10	XIII.	Excursion dans le Nord de la Colombie Britannique, dans le territoire du Yukon et le long de la Côte nord du Pacifique.

DIVISION DES MINES.

Rapports.

204. Pierres de Construction et d'Ornement du Canada. Volume II: Provinces Maritimes. W. .A Parks.
280. Pierres de Construction et d'Ornement du Canada. Vioume III, Province de Québec. Parks.
223. L'exploitation filonienne au Yukon. Une investigation des gisements de Quartz dans la rivière du Klondike. T. A. MacLean.
246. Le Gypse au Canada; gisement, exploitation et technologie L. H. Cole.
260. Préparation du Cobalt Métallique par la réduction de l'oxyde. Kalmus.
282. Rapport préliminaire sur les Sables bitumineux de l'Alberta Nord R. C. Ells.
306. Rapport sur les Minéraux non-métalliques employés dans les industries manufacturières du Canada. H. Fréchette.